



Tiago Manuel Candelária Guimarães

Licenciado

Modelação de Metais Pesados nos Solos e Sedimentos na Envolvente à Mina de Aljustrel

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Geológica (Georrecursos)

Orientador: Doutor José António de Almeida, Prof. Auxiliar – FCT/UNL

Júri:

Presidente: Doutora Maria da Graça Azevedo de Brito.

Arguente: Doutora Júlia Cristina da Costa Carvalho.

Vogais: Doutor António Miguel Pereira Jorge Ferreira
Doutor José António de Almeida



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março de 2012

Modelação de Metais Pesados nos Solos e Sedimentos na Envolvente à Mina de Aljustrel.

Copyright © Tiago Manuel Candelária Guimarães, FCT/UNL, UNL, 2012.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

A realização deste trabalho não seria possível ou não teria feito sentido se não fosse por todas as pessoas e entidades que por sua acção directa ou indirecta, contribuíram para o sucesso do meu percurso até este patamar. A todas estas pessoas deixo aqui os meus agradecimentos.

Ao Professor Doutor José António de Almeida, pelo desafio e oportunidade de desenvolver um trabalho de investigação como este. Pela sua orientação, inspiração, pelo seu espírito científico e criativo na busca de soluções para os problemas e obstáculos que se interpuseram à conclusão deste estudo. E ainda pelo seu ilustre exemplo de profissionalismo o meu muito obrigado.

Aos docentes do DCT por proporcionarem um ambiente académico de grande nível e rigor científico sem descurar da componente humana no relacionamento com os seus alunos. O meu agradecimento pelo seu contributo na minha formação pessoal, académica e profissional.

Agradeço também aos colegas e amigos que partilharam ou caminharam comigo este momento importante do meu percurso académico. Pela troca de ideias, inspiração, companhia e camaradagem um agradecimento particular ao Paulo Quental, ao Fernando Alves, ao Rui Almeida, à Joana Cruz, à Rute Gomes e à Filipa Matias.

Aos que embora percorrendo caminhos diferentes, pelos laços de grande amizade me ajudaram a manter um estado de espírito forte e equilibrado. Agradeço a todos e em particular à Raquel Galante e ao meu primo André Candelária.

À Juliana Simões Teves pelo apoio e conforto emocional, pela inspiração e todo o amor o meu obrigado.

Finalmente à minha família pelos princípios e valores que com um amor imensurável me incutem todos os dias e me enriquecem a alma. Aos meus pais e à minha irmã um agradecimento especial muito sentido.

Resumo

A exploração de sulfuretos metálicos gera o aumento das concentrações em metais pesados nos sistemas ambientais envolventes, nomeadamente nos solos e sedimentos de linhas de água. Por exemplo, o transporte de minérios e as áreas de stock geram poeiras, que são transportadas e depositadas nos solos, que por sua vez atingem as linhas de água.

Este trabalho tem como objectivo modelar a concentração de metais pesados (As, Cu, Fe, Pb, Sn e Zn) nos solos e sedimentos na envolvente da mina de Aljustrel. Na modelação dos teores nos sedimentos explorou-se a dependência dos teores dos solos, alinhando com o modelo conceptual de transporte solo-sedimentos.

A metodologia adoptada divide-se em duas etapas principais: simulação de teores nos solos (2D) e co-simulação de teores em sedimentos ao longo de uma linha de água principal (transformada para 1D) utilizando a informação dos solos como secundária.

Para a co-simulação dos teores dos sedimentos, construiu-se um traço de informação secundária, onde cada valor representa a média dos valores simulados na bacia a montante desse ponto. Esta informação secundária pondera a concentração dos teores nos solos com o efeito de atenuação provocado pela maior ou menor acumulação de água.

Na co-simulação dos teores dos sedimentos testou-se a melhor forma de incorporação da informação secundária (cokrigagem colocalizada, deriva externa e médias locais) com um teste de validação cruzada e quantificação dos erros.

Finalmente apresentam-se e discutem-se os cenários obtidos para os seis elementos estudados, nomeadamente a interdependência solos / sedimentos e a incerteza local.

Palavras-Chave: mina; metais pesados; simulação; informação secundária; análise de incerteza

Abstract

Mining operations of metal sulphides generates increasingly heavy metal concentrations on the surrounding environmental systems, particularly on soils and water line sediments. For example, transportation and ore stockpile sites generate dust, which is transported and deposited in the soil, which in turn affect the water lines.

The main objective of this work is to model the concentration of heavy metals (As, Cu, Fe, Pb, Sn and Zn) in soils and sediments at the Aljustrel mine surrounding area. While modelling the levels on sediments, the dependence of soil levels was also tested, procuring alignment with the conceptual model of soil-sediment transport.

The methodology used is divided into two main steps: simulation of in soil concentrations (2D) and co-simulation of in sediments levels along a main water line (transformed to 1D) using soil data as secondary information.

For the sediment levels co-simulation a trace of secondary information was built, where each value represents the average of simulated values on basin upstream from that point. This secondary information ponders the concentration levels of the soil with the attenuation effect by a greater or lesser accumulation of water.

The best method for incorporating secondary information (collocated cokriging, external drift and local means) on simulating sediment levels was decided through cross-validation test and error quantification.

In the end the different scenarios for the six elements are presented and discussed, regarding soils/sediments interdependence and uncertainty.

Keywords: mine; heavy metal; simulation; secondary information; uncertainty analysis.

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Apresentação do Estudo e Objectivos	1
1.2 Organização	2
1.3 Enquadramento da Área em Estudo	2
1.3.1 Enquadramento geográfico	2
1.3.2 Enquadramento histórico e sócio-económico	4
1.3.3 Enquadramento geológico	4
1.4 Enquadramento Hidrológico	6
1.5 Problemática Ambiental.....	6
2. METODOLOGIA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
2.1 Metodologia	9
2.2 Fundamentos Teóricos Geoestatísticos	10
2.3 Variografia.....	11
2.4 Simulação Sequencial Directa.....	12
2.4.1 Formalismo teórico	13
2.4.2 Condicionamento a histogramas locais.....	15
2.4.3 Co-simulação sequencial directa	15
2.4.3.1 SSD com krigagem simples com médias locais	15
2.4.3.2 SSD co-krigagem co-localizada	15
2.4.3.3 SSD krigagem com deriva externa.....	16
3. DESENVOLVIMENTO DO CASO DE ESTUDO	17
3.1 Informação de Partida e Delimitação da Área de Estudo	17
3.2 Redefinição dos Modelos de Fluxo e de Acumulação para Quatro Direcções	20
3.3 Modelação de Metais Pesados nos Solos.....	22
3.3.1 Análise da continuidade espacial	22
3.3.2 Simulação dos teores nos solos.....	24
3.4 Preparação da Informação Secundária para a Modelação dos Teores nos Sedimentos Segundo o Modelo Conceptual de Transporte Solo-sedimentos	30
4. MODELAÇÃO DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DA LINHA DE ÁGUA EM ESTUDO.....	33
4.1 Selecção das Amostras de Sedimentos sobre a Linha de Água e Transformação de 2D para 1D	33
4.2 Cálculo de Variogramas e Ajustamento de Modelos Teóricos.....	34
4.3 Teste de Validação Cruzada para Selecção da Melhor Variante de Krigagem para a Incorporação de Informação Secundária na Co-SSD	35

4.4	Análise de Resultados do Teste de Validação Cruzada	37
4.4.1	TVC para o Arsénio	38
4.4.2	TVC para o Cobre	39
4.4.3	TVC para o Ferro.....	41
4.4.4	TVC para o Chumbo.....	42
4.4.5	TVC para o Estanho	44
4.4.6	TVC para o Zinco	45
4.4.7	Análise dos testes de validação	46
4.5	Simulação de teores nos sedimentos da ribeira da Água Forte.....	47
4.6	Análise de Resultados	53
5.	DISCUSSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Localização da área em estudo.	3
Figura 1.2 – Ribeira da Água Forte	3
Figura 1.3 – Mapa Geológico da FPI localização dos depósitos portugueses de sulfuretos polimetálicos (retirado de Barriga, 1997).	5
Figura 2.1 – Diagrama da metodologia adoptada.....	10
Figura 3.1 – Representação do MDT, linha de maior acumulação e bacia hidrográfica da ribeira da Água Forte no modelo geocelular da área em estudo.	17
Figura 3.2 - Representação das bacias hidrográficas na envolvente da área mineira de Aljustrel e realce da bacia da Ribeira da Água Forte.....	18
Figura 3.3 – Localização das amostras de solos e delimitação da área de estudo.	19
Figura 3.4 – Representação das amostras de sedimentos na ribeira da Água Forte.	19
Figura 3.5 – Direcções de fluxo e respectiva codificação utilizada pelo software arcGIS.....	21
Figura 3.6 – Exemplo comparativo entre um modelo de linha de água obtido utilizando o algoritmo D8 (à esquerda) e o algoritmo alternativo utilizado neste trabalho (à direita).	21
Figura 3.7 – Exemplo da determinação da linha de água. À esquerda a matriz <i>flowdirection</i> , codificada por cores, com os valores ilustrativos da elevação do terreno. À direita representação da linha de água com conjunto de células numeradas por ordem crescente de montante para jusante.....	22
Figura 3.8 - Variograma experimental do Zn e ajuste ao modelo tipo Exp. ($C=674,214$ $a=2000m$).	23
Figura 3.9 - Variograma experimental do Cu e ajuste ao modelo tipo Exp. ($C=240,75$ $a=1500m$).	23
Figura 3.10 - Variograma experimental do As e ajuste ao modelo tipo Exp. ($C=32,959$ $a=1750m$).	23
Figura 3.11 - Variograma experimental do Sn e ajuste ao modelo tipo Exp. ($C=0,363$ $a=1400m$).	23
Figura 3.12 - Variograma experimental do Fe e ajuste ao modelo tipo Exp. ($C=0,594$ $a=400m$).	23
Figura 3.13 - Variograma experimental do Pb e ajuste ao modelo tipo Exp. ($C=208,639$ $a=2500m$).	23
Figura 3.14 – Zonas de condicionamento dos histogramas locais para SSD	24
Figura 3.15 – Histograma do As para todas as amostras.....	25
Figura 3.16 – Histograma do As para as amostras limítrofes e utilizadas para o condicionamento da região exterior sem amostras.	25
Figura 3.17 - Mapas simulados de teor de As (ppm), realização #1 e #2.	26
Figura 3.18 – Mapa médio para os teores em As (ppm).	26
Figura 3.19 - Mapas simulados de teores em Cu (ppm). Realização #2 e #3.....	27
Figura 3.20 – Mapa médio dos teores de Cu (ppm).	27
Figura 3.21 – Mapa médio dos teores em Fe (%).	28

Figura 3.22 – Mapa médio dos teores em Pb (ppm).....	28
Figura 3.23 – Mapa médio dos teores em Sn (ppm).....	29
Figura 3.24 – Mapa médio dos teores em Zn (ppm).....	29
Figura 3.25 – Representação das sub-bacias para as células da linha de água que contém as 10 amostras de sedimentos utilizadas neste estudo.	31
Figura 3.26 – Exemplo da transformação de um segmento da linha de água de 2D (em baixo) para 1D (em cima).....	31
Figura 3.27 – Informação secundária para a modelação dos teores nos sedimentos: teores médios nos solos a montante de cada célula em que foi discretizada a ribeira.	32
Figura 4.1 – Selecção das amostras de sedimentos sobre a Ribeira da Água Forte.....	33
Figura 4.2 – Variograma e ajustamento teórico para o Cu (Esférico a=4000 m)	34
Figura 4.3 – Variograma e ajustamento teórico para o Pb (Esférico a=4000 m).....	34
Figura 4.4 – Variograma e ajustamento teórico para o Zn (Esférico a=4000 m).....	35
Figura 4.5 – Variograma e ajustamento teórico para o Fe (Esférico a=7000 m).....	35
Figura 4.6 – Variograma e ajustamento teórico para o As (Esférico a=5000 m).....	35
Figura 4.7 – Variograma e ajustamento teórico para o Sn (Esférico a=6500 m).....	35
Figura 4.8 – Box-plot do conjunto dos 250 valores simulados com sobreposição do valor real, por amostra. Elemento As, Método DSS (sem utilização de informação secundária).	37
Figura 4.9 – Comparação dos resultados obtidos com a DSS (sem informação secundária) e DSSDE (krigagem com deriva externa) na simulação de teores de As.	47
Figura 4.10 – Comparação da DSS com a DSS Cokrigagem Colocalizada na simulação de teores de Cu.	48
Figura 4.11 – Comparação da DSS com a DSS Cokrigagem Colocalizada na simulação de teores de Fe.	49
Figura 4.12 – Comparação da DSS com a DSS Cokrigagem Colocalizada na simulação de teores de Pb.	50
Figura 4.13 - Comparação da DSS com a DSS Médias Locais na simulação de teores de Pb.	51
Figura 4.14 - Comparação da DSSCC com a DSSML na simulação de teores de Pb.	51
Figura 4.15 – Comparação da DSS com a DSS Cokrigagem Colocalizada na simulação de teores de Sn.	52
Figura 4.16 – Simulação dos teores de Zn nos sedimentos (DSS com krigagem com deriva externa).	53

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Síntese estatística dos teores nos solos para os seis elementos estudados. 372 Amostras (ppm, excepto Ferro %).	20
Tabela 3.2 - Síntese estatística dos teores nos sedimentos ao longo da linha de água. 10 Amostras (ppm, excepto Ferro %).	20
Tabela 4.1 – Dados dos sedimentos após transformação para 1D.....	34
Tabela 4.2 – Tabela comparativa de teores nos sedimentos e média dos teores nos solos na bacia a montante para os 10 pontos amostrados da linha de água	36
Tabela 4.3 – Coeficientes de correlação solo vs sedimentos.....	36
Tabela 4.4 – Valores reais, médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o As.	38
Tabela 4.5 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o As.	38
Tabela 4.6 – Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o As.	39
Tabela 4.7 – Valores reais e médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o Cu.	39
Tabela 4.8 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o Cu.....	40
Tabela 4.9 - Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o Cu.	40
Tabela 4.10 – Valores reais e médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o Fe.	41
Tabela 4.11 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o Fe.	41
Tabela 4.12 – Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o Fe	42
Tabela 4.13 – Valores reais e médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o Pb.	42
Tabela 4.14 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o Pb.	43
Tabela 4.15 – Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o Pb.....	43
Tabela 4.16 – Valores reais e médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o Sn.	44
Tabela 4.17 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o Sn.	44
Tabela 4.18 – Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o Sn.....	45
Tabela 4.19 – Valores reais e médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o Zn.	45
Tabela 4.20 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o Zn.	46
Tabela 4.21 – Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o Zn.	46

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação do Estudo e Objectivos

Qualquer exploração de um recurso mineral gera impactes no meio envolvente. Mesmo com a crescente consciência e legislação sobre medidas que visam diminuir os impactes ambientais negativos, os trabalhos e operações mineiras geram poeiras provenientes do transporte e/ou armazenamento do minério em parques. Estas poeiras são dispersadas por mecanismos atmosféricos e vão, ao longo do tempo, acumular-se nos solos das áreas envolventes onde são remobilizados por processos hidrológicos até se acumularem e circularem nas linhas de água.

Portugal tem tradição na exploração mineral, quer a céu aberto quer subterrânea, e algumas explorações ainda hoje são exemplos de sucesso como, por exemplo, a exploração de sulfuretos polimetálicos na região portuguesa da Faixa Piritosa Ibérica (Minas de Aljustrel e de Neves Corvo – Somincor). Algumas minas, como por exemplo as explorações de urânio na região centro, pertencem ao passado e estão actualmente abandonadas, algumas áreas têm vindo a ser recuperadas outras estão em avançado estado de degradação. Outras, como as minas de Aljustrel que ainda estão em laboração têm um longo e secular historial de exploração pelo que nas áreas vizinhas é possível reconhecer os impactes ambientais resultantes da exploração, nomeadamente a presença de mais elevadas concentrações de alguns metais nos elementos da envolvente, como os solos e os sedimentos das linhas de água (Candeias *et al.*, 2010; Ferreira, 2000).

A caracterização da envolvente de uma área mineira é uma etapa fundamental na avaliação da qualidade ambiental do local, e em qualquer análise de risco, constituindo uma ferramenta de apoio à decisão da melhor opção de remediação (Brito, 2005)

A aplicação da geoestatística tem vindo a prestar um contributo significativo nas ciências da Terra e do ambiente, no desenvolvimento de modelos capazes de oferecer soluções a problemas concretos relacionados com variáveis que se distribuem no espaço (Goovaerts, 2000).

O presente estudo tem como objectivo caracterizar os teores de alguns metais pesados nos solos e nos sedimentos de uma linha de água na envolvente de uma exploração mineira, concretamente nas Minas de Aljustrel. Para este efeito propõe-se uma metodologia geoestatística integrada e inovadora baseada em duas etapas de simulação, respectivamente simulação dos teores nos solos e co-simulação dos teores nos sedimentos. Na caracterização dos sedimentos foi considerada como informação secundária a concentração dos metais pesados nos solos na bacia a montante de cada localização num modelo de co-simulação. A consideração desta informação secundária na caracterização dos teores nos sedimentos está em linha com o modelo conceptual de transporte solo-sedimentos.

Para avaliar a melhor forma de incorporar a informação secundária testaram-se três variantes de krigagem com informação secundária no algoritmo da simulação sequencial directa (SSD) (krigagem simples com médias locais, krigagem com deriva externa e cokrigagem colocalizada) através de um teste de validação cruzada e quantificação do erro. Estes resultados foram comparados com o cenário base de simulação sem a utilização de informação secundária (krigagem simples).

O trabalho apresentou dois desafios principais. Em primeiro lugar, mostrar que a interação de teores solos-sedimentos pode ser modelada pela aplicação sequencial de um processo de simulação mais um de co-simulação, e por outro lado testar exaustivamente o modelo e as variantes de co-simulação para várias variáveis de forma a justificar inequivocamente as escolhas tomadas. Em particular a análise das variantes de integração de informação secundária constituiu a etapa mais morosa do trabalho.

1.2 Organização

A presente dissertação desenvolve-se em cinco capítulos. No primeiro é apresentado o estudo e os seus objectivos e é feito o enquadramento da área estudada. No segundo capítulo é feita a apresentação da metodologia adoptada e os fundamentos teóricos necessários.

A primeira etapa do desenvolvimento da metodologia está presente no terceiro capítulo, onde estão descritos os procedimentos efectuados na caracterização da área de estudo, a análise estatística dos dados, a modelação de metais pesados em solos e a construção do modelo conceptual solo-sedimentos.

No quarto capítulo descreve-se a modelação de metais pesados nos sedimentos da linha de água, o procedimento do teste de validação cruzada, a selecção dos métodos e simulação dos teores.

No quinto capítulo o trabalho termina com a discussão e considerações finais, onde são apresentadas e criticadas as conclusões assim como sugeridas ideias para trabalhos futuros.

1.3 Enquadramento da Área em Estudo

1.3.1 Enquadramento geográfico

A área em estudo contém a Mina de Aljustrel e uma parte para norte que inclui a Ribeira do Roxo. As Minas de Aljustrel localizam-se no concelho de Aljustrel, distrito de Beja, região do Baixo-Alentejo. A trinta e seis quilómetros de Beja, a capital de distrito, o concelho de Aljustrel está limitado pelos municípios de Santiago do Cacém, Ferreira do Alentejo e Beja a W, N e E respectivamente e pelos municípios de Castro Verde e Ourique a SE e SW respectivamente. Aljustrel é sede de município com 455 km² de área e encontra-se subdividido em 5 freguesias – Aljustrel, Ervidel, Messejana, Rio de Moinhos e S. João de Negrilhos (Figura 1.1). Esta está representada na Carta Militar de Portugal (escala 1:25000) nas folhas 529, 530, 538 e 539.

Concretamente, a área em estudo constitui um rectângulo com 13260 por 12990 metros, e perfaz a área total de 172,25 km².

A área estudada encontra-se inserida na Bacia Hidrográfica do Sado, mais concretamente na Bacia da Ribeira do Roxo. A linha de água seleccionada para a modelação da concentração de metais pesados em sedimentos, Ribeira da Água Forte, é um dos afluentes, de carácter sazonal, da Ribeira do Roxo que atravessa a área mineira de Sul para Norte (Figura 1.2).

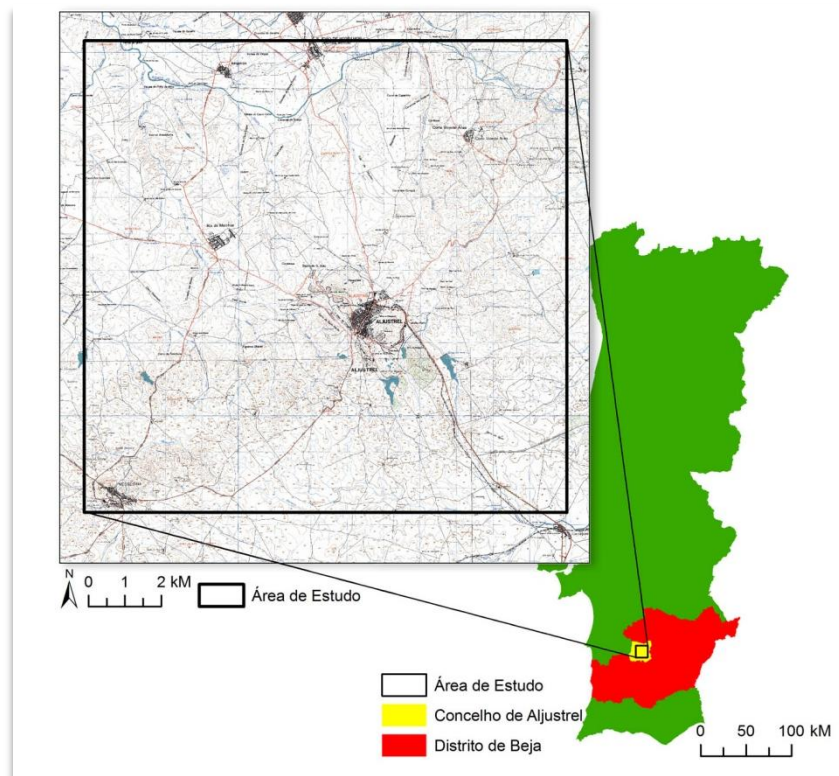


Figura 1.1 – Localização da área em estudo.

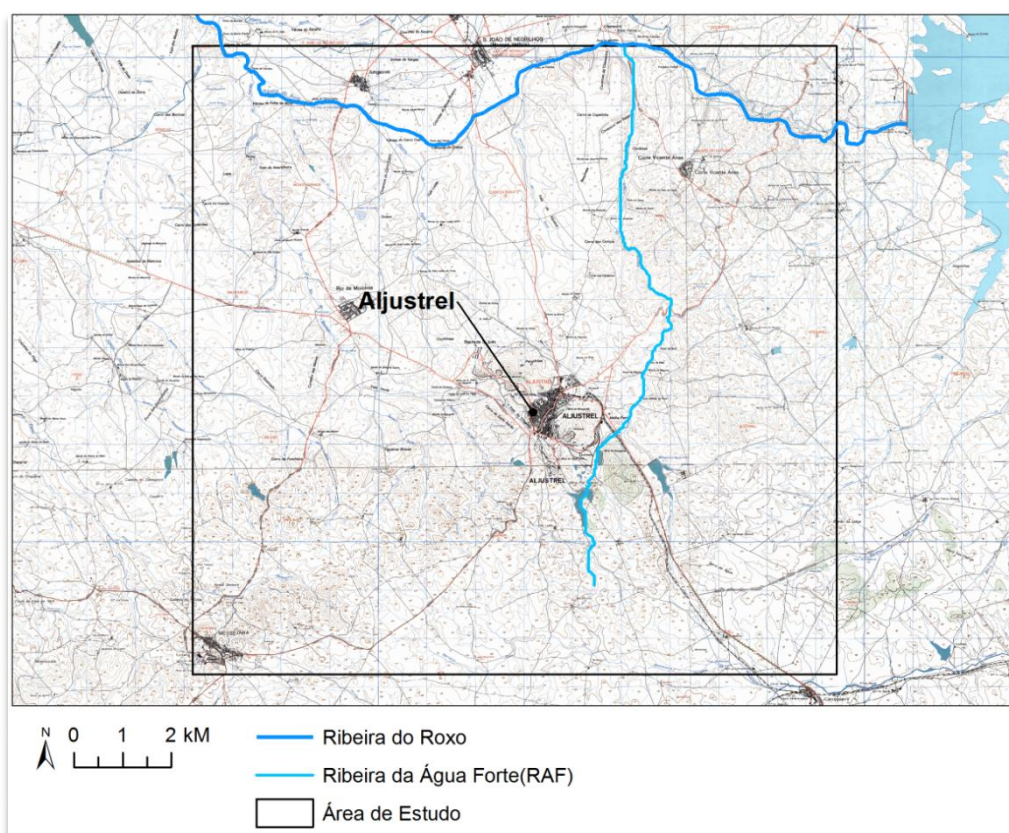


Figura 1.2 – Ribeira da Água Forte

1.3.2 Enquadramento histórico e sócio-económico

A Vila de Aljustrel é conhecida desde sempre pelas suas jazidas minerais. A ocupação desta zona pelos fenícios (idade do Cobre) indica que já na altura se exploravam os recursos minerais de Aljustrel. Mais tarde os Romanos instalaram-se na zona, formando o povoado de Vipasca onde neste período de tempo exploraram a mina a que chamaram Metalum Vispascensis (Colaço, 2007; Ferreira, 2000; Município Aljustrel).

A mineração moderna iniciou-se em meados do século XIX, em que se explorava o ferro e o enxofre da pirite. Nos anos 60 realizaram-se ensaios de gravimetria que levaram à descoberta dos depósitos de Feitais e de Algares. Em meados dos anos 80 com a crise do mercado da pirite, o foco da mineração mudou para o cobre, inspirado pela descoberta dos depósitos de estanho e cobre da mina de Neves-Corvo, mas a cotação baixa do metal, problemas de ordem técnica na lavaria e de reconhecimento de jazigos levaram à suspensão dos trabalhos. Desde então, a mineração de Aljustrel tem tido momentos de altos e baixos no que toca ao sucesso da exploração dos seus recursos minerais (Owen e Chilcott, 2007)

A vila mineira de Aljustrel desenvolveu-se essencialmente em torno da actividade mineira e da agricultura. Sendo que a população cresceu até aos anos 60, no pico da exploração mineira e desde então tem vindo a diminuir.

1.3.3 Enquadramento geológico

A área deste estudo insere-se na província metalogenética denominada Faixa Piritosa Ibérica (FPI), localizada na sub-zona intermédia da Zona Sul Portuguesa. Com cerca de 230 km de comprimento e largura variável de 30 a 60 km, a FPI estende-se desde Sevilha no oeste espanhol, a Grândola no sul de Portugal.

A FPI forma a maior parte da Zona Sul Portuguesa (ZSP) do segmento Ibérico da Faixa Varisca (Barriga *et al.*, 1997; Carvalho *et al.*, 1971; Ribeiro *et al.*, 1979).

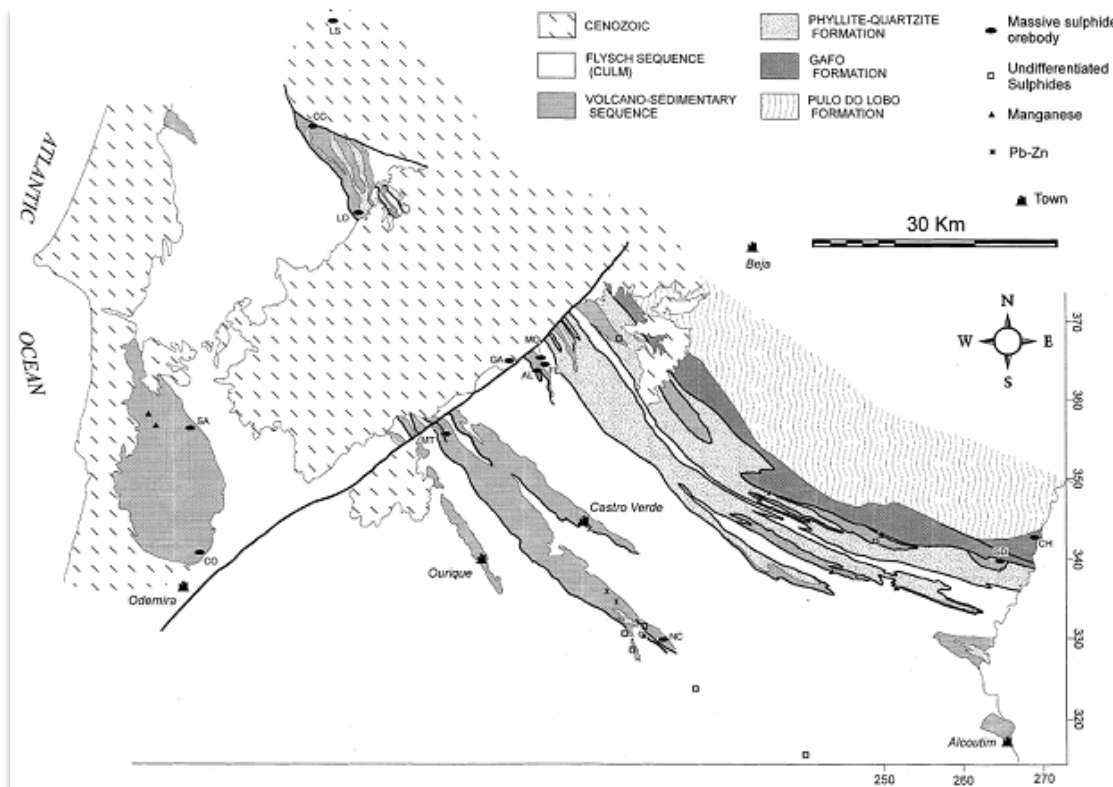


Figura 1.3 – Mapa Geológico da FPI localização dos depósitos portugueses de sulfuretos polimetálicos (retirado de Barriga, 1997).

A geologia de Aljustrel é caracterizada por um soco paleozóico representado pela Formação de Mértola com cerca de 340 a 330 milhões de anos e por um Complexo Vulcano-Sedimentar com cerca de 352 a 330 milhões de anos, com orientação NW-SE apresenta um forte controle estrutural evidenciado por cavalgamentos vergentes para SW e por falhas de orientação N-S e NE-SW como os desligamentos subverticais para a direita de Azinhal, Feitais, Represa e Castelo e ainda pela Falha da Messejana.

A NW da falha da Messejana, o soco Paleozóico encontra-se coberto por sedimentos da Bacia Terciária do Sado, nomeadamente areias, argilas, conglomerados e carbonatos. (Andrade e Schermerhorn, 1971; Carvalho e Barriga, 2000; Relvas *et al.*, 1990; Schermerhorn e Stanson, 1969)

A sequência estratigráfica é constituída por rochas de idades compreendidas entre o Devónico e o Carbonífero, depositadas na Bacia Sedimentar da Faixa Piritosa (Schermerhorn, 1971). Segundo Schermerhorn (1969) é possível distinguir-se três grandes unidades litoestratigráficas fundamentais sucessivas e sem discordância aparente, do topo para a base:

- Culm.
- Complexo vulcânico-sedimentar (VS)
- Grupo filito-quartzítico (PQ)

Ao conjunto VS e PQ designou-se de sub-culm (Schermerhorn, 1971).

A unidade filito-quartzítica (PQ) é constituída por um substrato detrítico formado por séries monótonas de filitos, quartzitos e quartzograuques e embora tenha várias designações consoante o local onde ocorre apresenta características muito semelhantes ao longo de toda a

FPI. Dados fossilíferos permitiram determinar a idade geológica desta sequência no Fameniano médio a superior (Gaspar, 1996; Oliveira, 1983; Schermerhorn e Stanson, 1969).

A sequência Vulcano-sedimentar (VS), também denominada Complexo Vulcano-Silicoso (CVS), assenta sobre o PQ. O vulcanismo submarino bi-modal produziu tufos marinhos quartzo-queratófiros passando a riólitos interdigitados com os xistos, dota esta unidade de importância económica pois a ela estão associados os jazigos de sulfuretos maciços polimetálicos. (Schermerhorn, 1971).

A litologia do VS apresenta uma grande diversidade de litofácies, incluindo rochas félsicas, vulcânicas intermédio-básicas e sedimentares que vão desde xistos, quartzitos, grauvaques, quartzo-grauvaques, aos chertes, calcários e radiolaritos. As rochas siliciosas mais características do VS são os jaspes. A partir dos dados paleontológicos e da sobreposição desta unidade ao PQ, pode atribuir-se ao VS uma idade compreendida entre o Fameniano superior ao Viseano superior baixo (Boogard, 1963; Oliveira, 1983).

O Complexo Vulcano-sedimentar (VS) compreende uma espessa sequência de tufos: Vulcanitos de Aljustrel (AV), subdivididos em tufos inferiores e tufos superiores.

1.4 Enquadramento Hidrológico

A área mineira de Aljustrel localiza-se na zona de cabeceira de um grupo de sub-bacias hidrográficas pertencentes à bacia da ribeira do Roxo, que por sua vez integra a bacia hidrográfica do rio Sado. Estas ribeiras apresentam carácter fortemente sazonal (Figura 1.2).

1.5 Problemática Ambiental

À semelhança de muitas minas em Portugal, a herança secular de degradação e impacte ambiental em Aljustrel é muito grande. No entanto, desde 2006, o complexo mineiro de Aljustrel tem vindo a ser intervencionado no sentido da recuperação ambiental por parte da empresa EDM (EDM, 2009).

A exploração mineira levada a cabo nesta zona gerou o empilhamento de escomboreiras, onde os minerais acessórios e os subprodutos do tratamento do minério (muito fragmentados) são postos em reacção pelo contacto com o meio envolvente (oxigénio, solo, linhas de água) e sobre a acção dos fenómenos atmosféricos durante longos períodos de tempo que continuam após o término da mineração. A alteração dos sulfuretos e a dissolução de eflorescências sulfúricas leva à produção de águas ácidas ricas, responsáveis pela mobilização físico-química dos metais (Candeias et al., 2010).

Dada a sua grande superfície de contacto, a tendência para associação química de metais pesados e sua bioacumulação, as fracções finas de solos “enriquecidas” agem como intermediário e fonte destes elementos para a hidrosfera e biosfera (Candeias et al., 2010).

A natureza dos depósitos e a actividade mineira da zona determina a origem e a concentração dos elementos alvos deste estudo:

Arsénio (As) – O arsénio, constituinte da arsenopirite (FeAsS), faz substituições isomórficas na pirite, galena, esfalerite, encontra-se também associado à calcopirite (Baptista, 2003; Candeias et al., 2010).

Cobre (Cu) – Ocorre na calcopirite (CuFeS_2) e bornite (Cu_5FeS_4) e covelite (CuS). As ocorrências geoquímicas naturais do cobre são com: Pb, Zn, Cd, Ag, Fe e Sb em depósitos de

sulfuretos maciços vulcanogénicos (Baptista, 2003; Candeias et al., 2010; Owen e Chilcott, 2007).

Ferro (Fe) – Sendo um dos elementos mais comuns na superfície da Terra, as altas concentrações deste elemento podem ocorrer devido à oxidação dos sulfuretos com libertação do ferro como consequência da acidificação dos solos (Baptista, 2003). O Ferro está presente, também, nas fracções de carbonatos (Candeias et al., 2010).

Chumbo (Pb)- Está presente nos depósitos minerais de Aljustrel onde ocorre em mineralizações de galena (PbS), bornite (CuPbSbS_3) e boulangerite ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$) (Candeias et al., 2010; Owen e Chilcott, 2007).

Zinco (Zn) – Juntamente com o Cobre e o Chumbo é um dos principais metais de valor económico da mina de Aljustrel (Owen e Chilcott, 2007). Solubilizado a partir da blenda (ZnS), ou ainda da calcopirite e galena onde é acessório (Luís, 2007).

Estanho (Sn) – Ao contrário da mina de Neves-Corvo o estanho é pouco abundante em Aljustrel e ocorre geralmente associado à Calcopirite (Owen e Chilcott, 2007).

A presença e a exposição prolongada a elevadas concentrações de metais pesados apresentam um perigo potencial para a saúde humana e para o ecossistema, especialmente no caso do Chumbo e do Arsénio. Este último, como consequência de não ser objecto de valorização e recuperação, adquire expressão generalizada no meio (Brito, 2005).

2. METODOLOGIA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Metodologia

Como já foi referido, a área mineira de Aljustrel, ao longo da sua longa história de mineração, foi alvo da exploração dos seus recursos geológicos por diversas concessões, à medida que novos depósitos foram sendo descobertos e a flutuação das cotações dos minérios ditavam o foco da lavra. Mesmo com a consciência actual e medidas ambientais impostas, o mero transporte e armazenamento em parques do minério, gera poeiras que se vão dispersar na atmosfera e depositar-se directamente nas linhas de água, ou na área envolvente da mina que por si só já detém uma herança secular de impactes ambientais.

Para modelar a concentração de metais pesados nos solos envolventes e nos sedimentos de uma linha de água que atravessa a área mineira, propõe-se uma metodologia inovadora que se divide em duas etapas principais, respectivamente caracterização dos teores nos solos e caracterização dos teores nos sedimentos condicionada à informação dos solos.

Iniciou-se o trabalho experimental com três fontes de dados sobre a área de estudo, os dados geoquímicos dos teores em metais pesados nos solos, o modelo digital de terreno (MDT) e os dados geoquímicos contendo os teores em metais pesados nos sedimentos das linhas de água.

Na primeira etapa simularam-se por Simulação Sequencial Directa (SSD) os teores de seis metais (As, Cu, Fe, Pb, Sn e Zn) nos solos. Seguidamente calcularam-se mapas médios que foram utilizados como informação condicionante da segunda etapa. Na simulação dos teores nos solos utilizou-se o condicionamento aos histogramas locais para duas regiões da área de estudo, interior (condicional), onde se localizam as amostras, e limite (não condicional semelhante a um *background* teórico, ver Figura 3.14).

Na segunda etapa procedeu-se à modelação dos teores nos sedimentos ao longo de uma linha de água principal procurando tirar partido da informação dos solos adquirida previamente, para tal construiu-se um traço de informação secundária em 1D, onde o valor de cada célula ao longo da linha de água representa a média dos valores simulados nos solos, pertencentes à bacia situada a montante dessa mesma célula.

Considerando a água de escorrência superficial o principal agente de transporte da superfície envolvente para a linha de água, o meio de transporte dos elementos foi caracterizado pelo modelo conceptual de transporte solo-sedimentos com base no modelo de drenagem obtido pelo MDT.

A metodologia adoptada encontra-se esquematizada na Figura 2.1. A variografia e a simulação foram realizadas com recurso ao software geoMS (*Geostatistical Modeling Software*), o tratamento dos dados do modelo digital de terreno para a modelação da linha de água e sua respectiva bacia foi realizado com recurso ao software ArcGIS e o modelo conceptual de transporte solo-sedimentos com recurso a algoritmos desenvolvidos para o efeito.

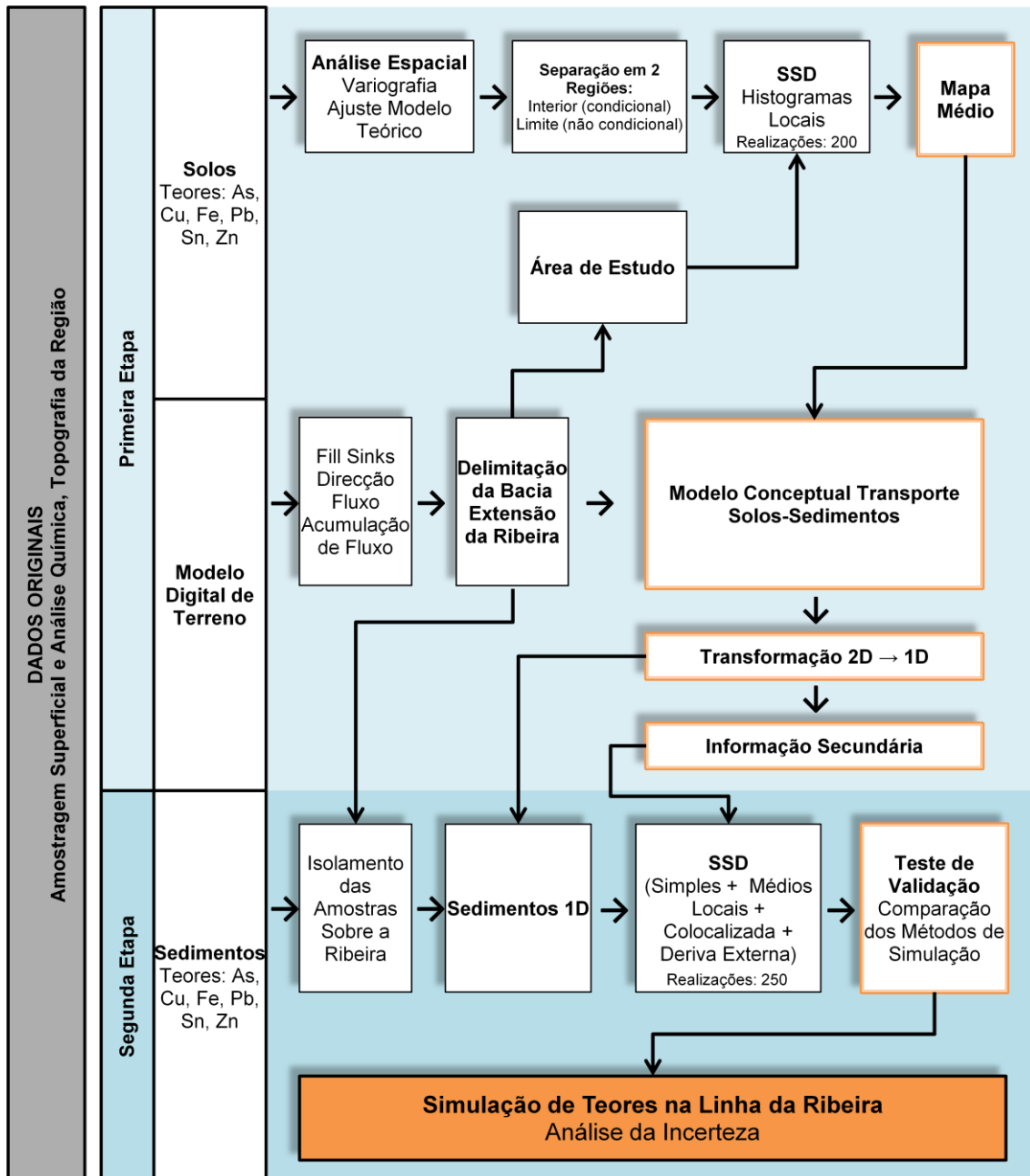


Figura 2.1 – Diagrama da metodologia adoptada.

2.2 Fundamentos Teóricos Geoestatísticos

A geoestatística tem sido vastamente aplicada às Ciências da Terra e do Ambiente. Desde os finais dos anos 70 e inícios de 80 que o seu contributo se tem verificado determinante, marcando a importância desta disciplina pelo desenvolvimento de modelos capazes de oferecer soluções a problemas concretos relacionados com fenómenos espaciais. Nos modelos geoestatísticos pretende-se quantificar a grandeza em estudo e avaliar a incerteza ligada à caracterização do fenómeno espacial, através de um ou mais processos aleatórios que caracterizem o conjunto de dados experimentais das amostras e que, com um número restrito de parâmetros e hipóteses de partida, permitam realizar a inferência espacial (Soares, 2006).

A escolha do algoritmo e/ou modelo geoestatístico (simulação – estimação) deve ter por base o estudo e o conhecimento do fenómeno natural em causa, incorporando-se a sua componente espacial na respectiva caracterização, que pode servir para aplicações distintas nas áreas do planeamento, do ordenamento, da valorização e monitorização do recurso natural. A validação destes modelos é efectuada a posteriori, mediante o cruzamento entre os resultados obtidos pela modelação e o restante conhecimento do recurso em causa, o que permite encontrar um maior ou menor afastamento dos resultados à realidade e quantificar a incerteza reflectida pela informação disponível.

Os modelos da geoestatística resultam na associação do comportamento da variável em estudo com os fundamentos teóricos da matemática e da estatística, em particular na Teoria das Funções Aleatórias (Gooovaerts, 1997; Soares, 2006).

2.3 Variografia

De forma a compreender a distribuição espacial característica de um determinado fenómeno é necessário estudar a sua continuidade espacial, para além de estudar os estatísticos básicos, é necessário recorrer a ferramentas estatísticas mais ricas em informação quantificadora da continuidade espacial.

Segundo Soares (2006) o biponto é um elemento estruturante de grande utilidade na prática de análise de continuidade espacial. O par de pontos que constitui o biponto, está separado por um vector \vec{h} , também denominado por passo, que permite buscar informação nas várias direcções do espaço. Embora o biponto não abranja a noção de conjunto conexo, essa peculiaridade não representa um problema pois no geral a informação que se possui de um recurso advém, geralmente, de um conjunto de amostras discreto, limitado e relativamente escasso.

Dada uma característica quantitativa $Z(x)$, o conjunto dos diagramas de representação dos pares de pontos $(Z(x), Z(x + h))$ para diferentes valores de \vec{h} , tantos quantos se pretender avaliar, contém uma avultada quantidade de informação sobre a dispersão/continuidade da variável $Z(x)$. De tal forma é necessário sintetizar essa informação em instrumentos que permitam visualizar a sua evolução com \vec{h} e realizar uma melhor interpretação e sua posterior utilização.

O variograma mede a continuidade espacial de $Z(x)$, para vários valores de \vec{h} , através da média do quadrado das diferenças entre $z(x)$ e $z(x + h)$. Este estimador é também denominado semivariograma:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{\alpha=1}^{N(h)} [Z(x_{\alpha}) - Z(x_{\alpha} + h)]^2,$$

Onde (h) é o número de pares de pontos para cada passo h . A informação sintetizada pode ser representada graficamente pelo conjunto de valores $\gamma(h)$ para cada intervalo de distância de h e por direcção. O mesmo pode ser feito para outras direcções do espaço de forma a obter o comportamento estrutural, ou seja, a variação da continuidade de $Z(x)$ em termos de correlação espacial.

Existem alguns conceitos que envolvem o conhecimento prévio do fenómeno em estudo que condicionam a análise dos variogramas:

Amplitude – a – Distância a partir da qual os valores de $\gamma(h)$ se igualam a um patamar, pois param de crescer. A partir desta distância as amostras deixam de estar correlacionadas entre si.

Patamar – C – Limite superior para onde tendem os valores do variograma. Representa a variância da variável em estudo e reflecte a sua dispersão.

Efeito de Pepita – C_0 – Embora teoricamente o valor do variograma para $h = 0$ ser 0. Na prática a ordenada na origem pode ser elevada devido à uma maior variabilidade referente às menores distâncias entre amostras induzida pela sobreposição de microestruturas e por erros não sistemáticos de amostragem.

Uma importante etapa desta metodologia decorre quando após calculados os valores dos variogramas para diferentes passos h , se obtém a síntese final das características estruturais do fenómeno espacial (grau de dispersão/continuidade, anisotropias e imbricamentos) através do ajuste a uma curva atenuada média, função geral e representativa de um número reduzido de parâmetros, capaz de modelizar os valores dos variogramas.

Com este ajustamento do variograma experimental a uma curva média, deduz-se um andamento de $\gamma(h)$ representativo de toda a gama de valores de h para toda a área que se pretenda estudar, este processo é condicionado pelo conhecimento pericial do fenómeno em causa.

A prática geoestatística de modelação de um variograma limita-se a um conjunto restrito de funções definidas positivas, capazes de fornecer soluções estáveis que possam ser usadas mais tarde na estimação. As funções de tipo esférico e exponencial, utilizados neste trabalho, têm um comportamento comparável à generalidade das situações de dispersão de fenómenos espaciais nas ciências da Terra (Soares, 2006).

Função esférica:

$$\gamma(h) = \begin{cases} C \left[1,5 \frac{h}{a} - 0,5 \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right] & \text{para } h \leq a \\ C & \text{para } h > a \end{cases}$$

Função exponencial:

$$\gamma(h) = C[1 - e^{-3h/a}]$$

2.4 Simulação Sequencial Directa

Os modelos de simulação geoestatística fornecem várias realizações das características de um fenómeno espacial, onde em cada uma são reproduzidas a lei de distribuição, a variabilidade e a continuidade espacial dos diferentes corpos, das heterogeneidades e das classes extremas dos histogramas dessas características (Soares, 2006; Almeida, 1999, 2010). Pretende-se assim, com a simulação geoestatística, obter um conjunto amplo de imagens equiprováveis, ou seja qualquer uma tem a mesma probabilidade de ocorrência, que permitam observar diferentes comportamentos extremos das características de dispersão ou concentração da variável em estudo.

Existem vários algoritmos de simulação candidatos a gerar imagens das variáveis estudadas, onde se destacam os algoritmos de simulação sequencial. Neste trabalho foi utilizado um algoritmo de simulação e co-simulação sequencial directa (SSD e CoSSD), com as necessárias adaptações ao algoritmo original (Soares, 2001 in Soares, 2006) de forma a permitir, na simulação dos teores nos solos, o condicionamento a histogramas locais definidos por região.

2.4.1 Formalismo teórico

Com um modelo de simulação pretende-se reproduzir, na imagem simulada, a variabilidade do fenómeno em estudo através de dois estatísticos $Z(x) - F_Z(Z) = \text{prob}\{Z(x) < z\}$ - que garante a frequência das diferentes classes do histograma e o variograma $\gamma(h)$ que reproduz a continuidade espacial de $Z(x)$ (Soares, 2006).

Se designarmos $Z_c(x)$ o conjunto de valores simulados, e $Z(x_\alpha)$, $x_\alpha = 1, \dots, n$, os n valores experimentais, a imagem simulada deve cumprir as seguintes condições:

1. Para qualquer valor de z : $\text{prob}\{Z(x_\alpha) < z\} = \text{prob}\{Z_c(x) < z\}$.
2. $\gamma(h) = \gamma_c(h)$, sendo $\gamma(h)$ e $\gamma_c(h)$ os variogramas dos valores experimentais e dos valores simulados, respectivamente.
3. Em qualquer ponto experimental de x_α o valor de $Z(x_\alpha)$ e o valor simulado de $Z_c(x_\alpha)$ coincidem: $Z(x_\alpha) = Z_c(x_\alpha)$. A imagem simulada tem de ter a mesma variabilidade e passar nos pelos pontos experimentais.

O princípio da simulação sequencial baseia-se na relação de Bayes (Soares, 2006; Goovaerts, 1997), que torna o processo de condicionamento crescente da informação existente bastante simples e pode ser generalizado da seguinte forma:

$$F(Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_N) = F(Z_1)F(Z_2|Z_1)F(Z_3|Z_1, Z_2) \dots F(Z_N|Z_1, Z_2, \dots, Z_{N-1}).$$

Considerando uma função conjunta de N variáveis aleatórias e n dados experimentais condicionantes iniciais $F(N) = (Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_N | (n))$. Para se obter um conjunto de valores simulados z_1, \dots, z_N de $F(N)$, o processo resume-se da seguinte forma:

1. Simulação de um valor z_1 a partir da função de distribuição cumulativa $F(Z_1 | (n))$. Uma vez simulado esse valor passa a ser dado condicionante para os subseqüentes passos da simulação, então n passa a $n + z_1$;
2. Simulação de novo valor z_2 , a partir da função de distribuição condicional Z_2 com base nos $\{n + 1\}$ valores condicionantes, estes depois desta simulação são actualizados para $(n + 2) = (n + 1) + z_2$;
3. Repetição do processo sequencial até a simulação sequencial das N variáveis estar completa.

Note-se que as N variáveis aleatórias dependentes de $Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_N$ podem representar a mesma grandeza espacialmente referenciada nos N nós da malha da área espacial, caso se pretender simular a mesma variável. Assim para os n valores condicionais iniciais correspondentes aos dados experimentais (x_α) , $x_\alpha = 1, \dots, n$ a lei de distribuição conjunta das N variáveis aleatórias fica $F(N) = (Z(x_1), Z(x_2), Z(x_3), \dots, Z(x_N) | (n))$.

A aplicação prática destes algoritmos é limitada pelo desconhecimento das N funções de distribuição cumulativa condicionais:

$$\begin{aligned}
& \text{prob}\{Z(x_1) < z|(n)\} \\
& \text{prob}\{Z(x_2) < z|(n+1)\} \\
& \text{prob}\{Z(x_3) < z|(n+2)\} \\
& \vdots \\
& \text{prob}\{Z(x_N) < z|(n+N-1)\}
\end{aligned}$$

Segundo Journel & Alabert, 1989 a utilização dos algoritmos geoestatísticos de krigagem pode ser utilizada para estimar as funções de distribuição cumulativa condicionais, particularmente a krigagem da indicatriz e a krigagem multiGaussiana para a simulação sequencial da indicatriz (SSI) e a simulação sequencial Gaussiana (SSG), respectivamente. Para a simulação sequencial directa (SSD), modelo utilizado no presente trabalho, utiliza-se a krigagem simples, com ou sem variáveis secundárias tal como proposto por Soares (2001) (Soares, 2006).

A SSD é um método que, contrariamente à SSI e SSG, utiliza a variável original sem necessidade de transformações prévias dos dados. A transformação da variável original num conjunto de variáveis indicatriz, caso da SSI, pode ser inconveniente e tornar difícil a estimação dos variogramas das classes do histograma, quando estas são em número muito elevado. No caso da SSG é difícil reproduzir os variogramas da variável original, quando dados amostrais apresentam assimetrias nos seus histogramas. Estes efeitos aumentam principalmente quando também são consideradas variáveis secundárias e a sua consequente transformação.

O processo do modelo da SSD reside na utilização das médias e variâncias locais, para realizar uma re-amostragem da função de distribuição global $F_Z(z)$, de forma a construir uma nova função $F'_Z(z)$ com intervalos centrados na média local e com uma amplitude proporcional à variância condicional local, estes dois parâmetros são estimados através da krigagem simples:

$$[z(x_o)]^* - m = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}(z(x_{\alpha}) - m)$$

Um modo de definir os intervalos e se obter o valor simulado $z^s(x_o)$ de $F'_Z(z)$ passa por seleccionar um subconjunto de n valores contíguos $z(x_i)$ do histograma experimental global cuja média e variância, dos valores seleccionados, seja igual ao estimador da média local $[z(x_o)]^*$ e à variância de estimação $\sigma_{ks}^2(x_o)$:

$$\frac{1}{n} = \sum_{i=1}^n [z(x_i) - [z(x_o)]^*]^2 = \sigma_{ks}^2(x_o) \quad e \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z(x_i) = [z(x_o)]^*$$

Outro modo de definir a função passa por utilizar uma lei de distribuição gaussiana apenas como função auxiliar para re-amostrar os intervalos de $F_Z(z)$ e não para transformar os dados originais para ambiente gaussiano.

A sequência de passos seguinte resume a simulação de uma variável $z(x_o)$ pela SSD:

1. Definição de um percurso aleatório sobre o conjunto de nós a simular.
2. Estimação da média e variância local de x_o , condicionadas aos valores experimentais e condicionados aos valores previamente simulados.
3. Definição dos intervalos para re-amostragem da função de distribuição global $F_Z(z)$, pela transformação Gaussiana $G([y(x_o)], \sigma_{ks}^2(x_o))$, em que $[y(x_o)]^* = \varphi([z(x_o)],]^*)$.
4. Cálculo do valor simulado:
 - a. Geração de um valor p a partir de uma distribuição uniforme $U(0,1)$,

- b. Geração de y^s a partir de $G(y(x_u)^*, \sigma_{sk}^2(x_u))$,
 - c. Retorno do valor simulado $z^s(x_0) = \varphi^{-1}(y^s)$.
5. Repetição dos passos até todos os nós estarem simulados.

2.4.2 Condicionamento a histogramas locais

No condicionamento a histogramas locais consideram-se não o histograma global da variável (x), mas os histogramas condicionais de $Z(x)$ por região previamente definida (Roxo, 2011).

2.4.3 Co-simulação sequencial directa

Os algoritmos referidos anteriormente para simulação sequencial directa aplicam-se de igual modo quando se pretende simular com informação secundária. Havendo correlação espacial entre as duas variáveis o algoritmo da SSD é aplicado a uma nova variável assumindo as imagens anteriormente simuladas como informação secundária que será tida em conta pelo estimador de krigagem quer por krigagem simples com médias locais, co-krigagem co-localizada ou deriva externa.

2.4.3.1 SSD com krigagem simples com médias locais

O estimador de krigagem simples com médias locais (KSml) serve-se do conhecimento das médias em todos os pontos a estimar, contributo da informação secundária. Estas médias variáveis $m_{sk}^*(x)$ substituem a média estacionária global da krigagem simples (Goovaerts, 1997):

$$z_{KSml}^*(x) - m_{KS}^*(x) = \sum_{\alpha=1}^{n(x)} \lambda_{\alpha}^{KS}(x) [z(x_{\alpha}) - m_{KS}^*(x_{\alpha})]$$

Em que a média local $m_{KS}^*(x)$ é representada, em x , por uma função da variável secundária continua.

2.4.3.2 SSD co-krigagem co-localizada

Nas situações em que existe uma variável secundária $Z_s(x)$ com uma densidade de amostragem superior à variável que se pretende estimar $Z_p(x)$, o modelo de estimação pode incorporar as duas variáveis desde que haja correlação entre elas. A co-krigagem simples co-localizada previne problemas de diferença de densidade causada pela superabundância da variável secundária em relação à variável principal, para isso utiliza-se para estimação somente o valor da variável auxiliar que está localizada sobre o ponto que se pretende estimar x_0 .

$$[Z_p(x_0)]_{CK}^* = \sum_{i=1}^N a_1 Z_p(x_i) + b_0 Z_s(x_0)$$

2.4.3.3 SSD krigagem com deriva externa

A krigagem com deriva externa é uma variante do estimador de krigagem universal que à semelhança da krigagem com médias locais utiliza informação secundária para obter a média local da variável principal. O modelo de deriva é deduzido de uma função linear da variável secundária:

$$Z_{KDE}^*(x) = \sum_{\alpha=1}^N \lambda_{\alpha}^{KDE}(x) z(x_{\alpha})$$

Em que os ponderadores $\lambda_{\alpha}^{KDE}(x)$ são obtidos do sistema de $N + 2$ equações lineares:

$$\begin{cases} \sum_{\beta=1}^N \lambda_{\beta} C_R(x_{\alpha}, x_{\beta}) + \mu_0(x) + \mu_1 Z_s(u_{\alpha}) = C_R(x_{\alpha}, x_{\beta}), \alpha = 1, \dots, N \\ \sum_{\beta=1}^N \lambda_{\beta} = 1, \\ \sum_{\beta=1}^N \lambda_{\beta} Z_s(x_{\beta}) = Z_s(x_0). \end{cases}$$

3. DESENVOLVIMENTO DO CASO DE ESTUDO

3.1 Informação de Partida e Delimitação da Área de Estudo

Este estudo tem como informação de partida um modelo digital de terreno (MDT) gerado numa malha de células com 30 por 30 metros, os dados geoquímicos referentes a amostragem de solos e os dados geoquímicos relativos à amostragem de sedimentos em linhas de água. A discretização de todos os modelos trabalhados neste estudo foi feita com base na resolução original do MDT, células de 30 por 30 metros.

Com base na posição da Ribeira da Água Forte retirada da carta militar, com funções hidrológicas no software *ArcGIS®* (ferramentas disponíveis no *Spatial Analyst* da aplicação *ArcToolbox*) calcularam-se as linhas de fluxo, a carta de acumulação e as respectivas bacias hidrográficas sobre a representação geocelular do MDT (Figura 3.1 e 3.2) da seguinte forma:

1. Preenchimento das depressões erráticas, causadas por erros na obtenção de dados do MDT (*Fill Sinks*);
2. Cálculo das direcções de fluxo (*Flow Direction*);
3. Cálculo da acumulação de fluxo (*Flow Accumulation*);
4. Delimitação de bacias hidrográficas (*Basin*)

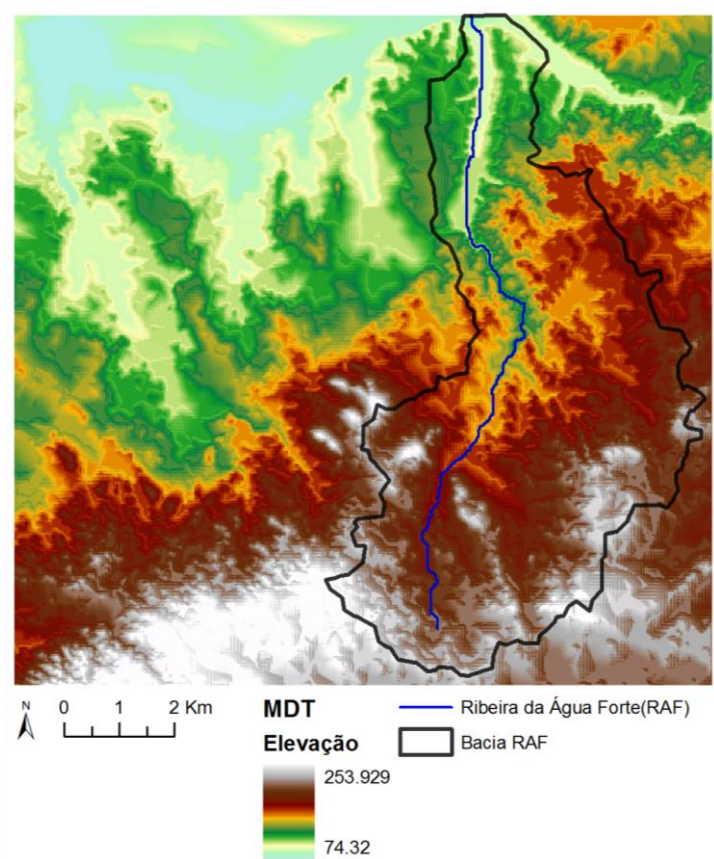


Figura 3.1 – Representação do MDT, linha de maior acumulação e bacia hidrográfica da ribeira da Água Forte no modelo geocelular da área em estudo.

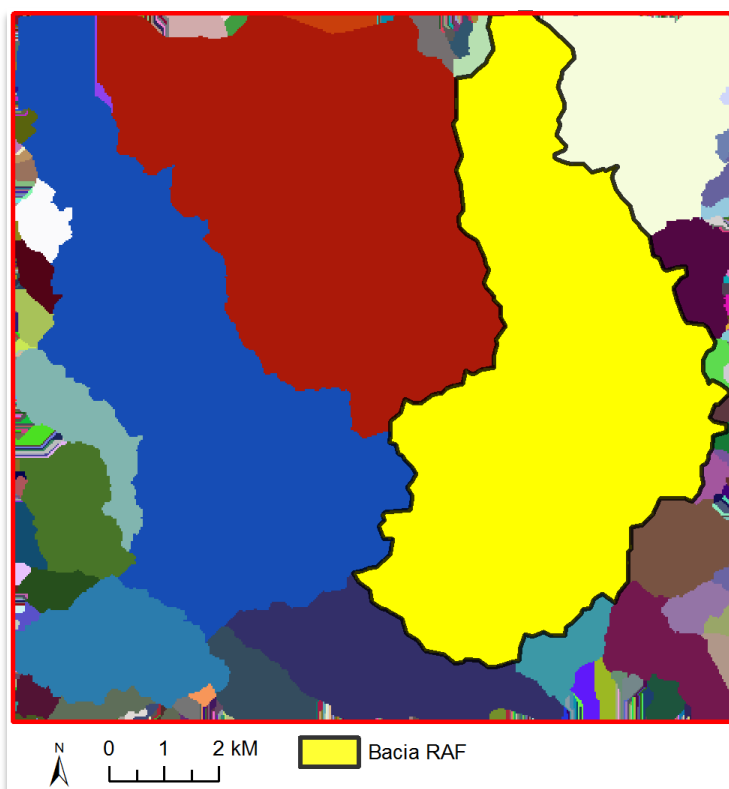


Figura 3.2 - Representação das bacias hidrográficas na envolvente da área mineira de Aljustrel e realce da bacia da Ribeira da Água Forte.

A delimitação da área de estudo foi feita de forma a comportar a totalidade da sub-bacia hidrográfica da Ribeira da Água Forte e a totalidade dos dados obtidos das amostras de solos, contudo limitada pela dimensão do MDT (Figura 3.1).

O rectângulo de 13260 por 12990 metros foi dividido pela resolução do MDT (30x30 metros) para se obter a discretização da área em 442 por 433 células com um total de 191386 células.

Os dados geoquímicos utilizados são provenientes de campanhas anteriores de amostragem e análise química de elementos e são parte integrante de bases de dados criadas para empreendimentos inseridos nos projectos e-EcoRisk e EVALUSE. Estes dados contêm informação sobre os teores em elementos químicos dos quais foram seleccionados, para este estudo, os dados referentes aos teores em metais pesados: Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Ferro (Fe), Arsénio (As) e Estanho (Sn).

No caso da informação dos solos os dados originais são constituídos por 372 amostras numa malha quadrangular composta de 200 em 200 metros sobre as duas zonas de escombreira e de 400 em 400m na área envolvente (Figura 3.3). No caso da informação dos sedimentos, as 67 amostras foram recolhidas do leito das linhas de água de forma não equispçada.

3. Desenvolvimento do Caso de Estudo

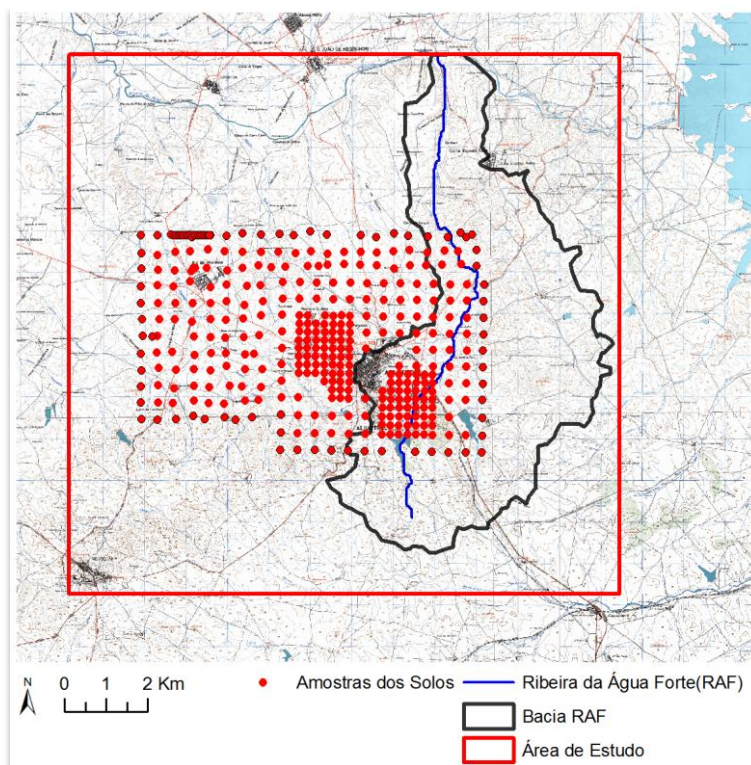


Figura 3.3 – Localização das amostras de solos e delimitação da área de estudo.

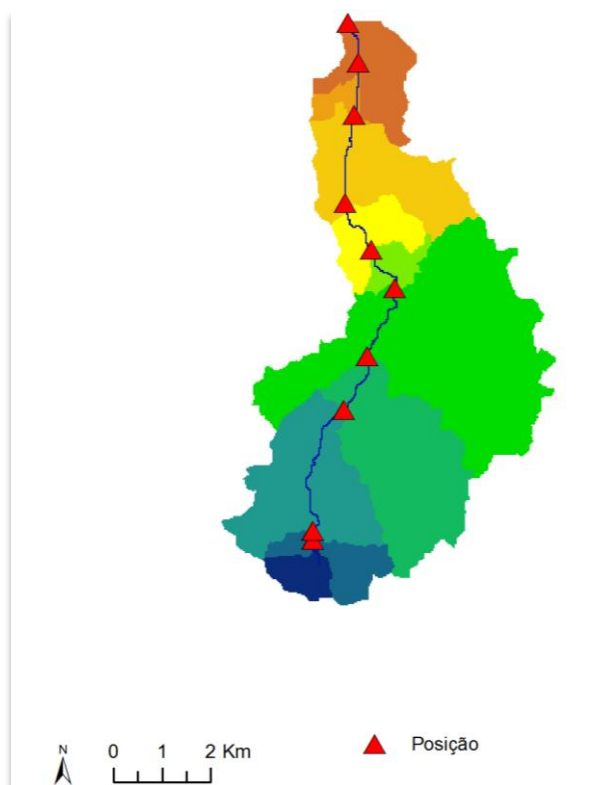


Figura 3.4 – Representação das amostras de sedimentos na ribeira da Água Forte.

3. Desenvolvimento do Caso de Estudo

Tabela 3.1 – Síntese estatística dos teores nos solos para os seis elementos estudados. 372 Amostras (ppm, excepto Ferro %).

	As	Cu	Fe(%)	Pb	Sn	Zn
Mínimo	6	10,1	1,05	12,7	0,6	22
Máximo	3936	5414,3	35,63	8679,6	147,6	8101
Média	119,44	144,69	4,32	292,98	7,63	220,92
Mediana	18	40,4	3,61	45,8	2,6	96
Desvio padrão	425,45	384,89	3,54	947,55	18,09	662,66
Variância	181006,06	148136,68	12,54	897852,85	327,18	439113,75
Coef. assimetria	6,46	8,58	5,61	5,68	5,16	9,58

A análise da Tabela 3.1 permite verificar que, à excepção do Estanho, os elementos apresentam dispersão elevada como é possível verificar pelos valores de variância e desvio padrão. O coeficiente de assimetria positivo e extremamente alto mostra que as leis de distribuição são muito assimétricas com predominância de valores com teores baixos.

Tabela 3.2 - Síntese estatística dos teores nos sedimentos ao longo da linha de água. 10 Amostras (ppm, excepto Ferro %).

	As	Cu	Fe(%)	Pb	Sn	Zn
Mínimo	9	28,2	3,01	33,4	1,6	90
Máximo	2490	843,1	38,08	2626,6	60,7	937
Média	1120	523,11	21,36	740,77	16,21	395,1
Mediana	1079,5	659,4	25,25	372,25	6,75	232,5
Desvio padrão	797,08	289,98	12,19	886,88	20,75	285,52
Variância	635338,9	84086,92	148,53	786563,3	430,66	81519,29
Coef. assimetria	0,21	-0,68	-0,2	1,41	1,44	0,7

À semelhança dos dados estatísticos dos solos, os dados dos sedimentos da Tabela 3.2 mostram valores de dispersão elevados com excepção, igualmente, do Estanho. Por outro lado, os histogramas são aproximadamente simétricos para o As, Cu, Fe e Zn e com assimetria positiva para o Pb e Sn.

3.2 Redefinição dos Modelos de Fluxo e de Acumulação para Quatro Direcções

Um dos principais desafios deste trabalho consistiu no estabelecimento de uma relação entre os teores nos solos e os teores do mesmo elemento nos sedimentos de uma linha de água a jusante. Para tal, admitiu-se que o transporte entre estes dois meios era feito essencialmente por drenagem superficial resultando na premissa: **“a abundância de um dado elemento nos sedimentos de um determinado local da linha de água depende da concentração desse elemento nos solos que se encontram na bacia hidrográfica desse mesmo local”**. Para isso revelou-se necessário delinear a linha de água e calcular não só a respectiva bacia como calcular todas as sub-bacias para todas as células em que foi discretizada a linha de água da Ribeira da Água Forte.

3. Desenvolvimento do Caso de Estudo

Quando se começou a utilizar a linha de água obtida pelos procedimentos anteriores, nomeadamente na sua transformação para 1D, verificou-se que a consideração de oito potenciais direcções de fluxo conforme o algoritmo D8 aplicado pelo software *ArcGis* para criar a matriz de fluxo *flowdirection* (Jenson e Domingue, 1988) (Figura 3.5), a que correspondem duas distâncias entre centros de células (lateral e diagonal), seria complexa e ineficiente.

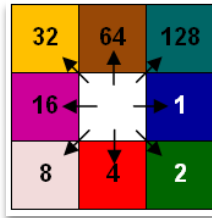


Figura 3.5 – Direcções de fluxo e respectiva codificação utilizada pelo software arcGIS.

Uma direcção de fluxo diagonal corresponde na prática à composição sucessiva de duas direcções laterais simples. Assim, foi aplicado um algoritmo alternativo de determinação das direcções de fluxo e respectivas acumulações com base nas elevações do MDT que admitisse apenas as direcções laterais (NS e EW). Na figura 3.6 mostra-se um exemplo do funcionamento deste algoritmo alternativo face aos resultados obtidos pelo arcGIS na mesma situação.

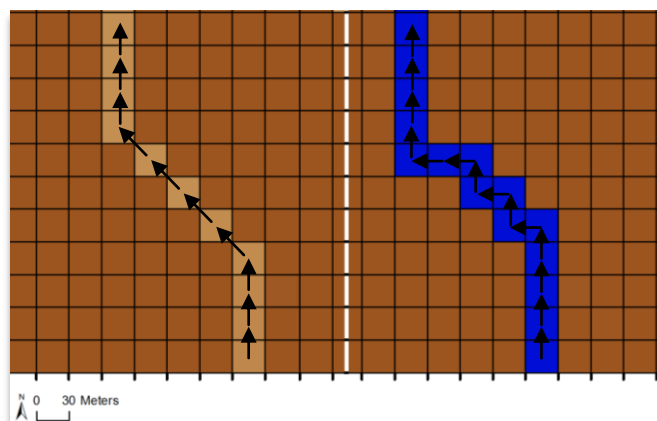


Figura 3.6 – Exemplo comparativo entre um modelo de linha de água obtido utilizando o algoritmo D8 (à esquerda) e o algoritmo alternativo utilizado neste trabalho (à direita).

No caso de existirem duas ou mais células com o mesmo potencial de recepção da água (duas células com a mesma cota para jusante de uma célula de partida), o modelo selecciona aleatoriamente uma delas e traça o percurso a partir da célula seleccionada. Esta situação de existência de células com o mesmo potencial é muito limitada (menos de 1% do total das situações) e faz com que existam localmente percursos alternativos que depois convergem a jusante. Na figura 3.7 mostra-se a solução que é proposta pelo algoritmo numa situação deste tipo.

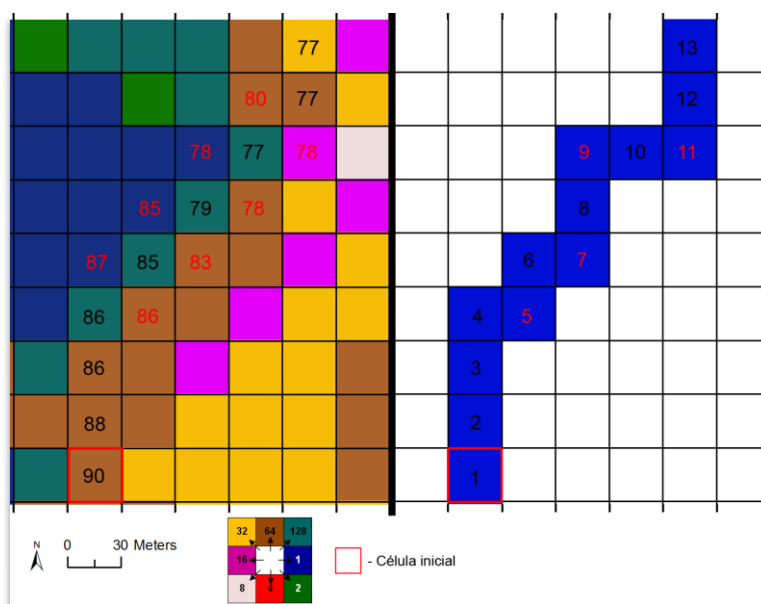


Figura 3.7 – Exemplo da determinação da linha de água. À esquerda a matriz *flowdirection*, codificada por cores, com os valores ilustrativos da elevação do terreno. À direita representação da linha de água com conjunto de células numeradas por ordem crescente de montante para jusante.

Após a implementação deste algoritmo, a linha de água correspondente à Ribeira da Água Forte ficou representada por 515 células com 30 por 30 metros cada (conforme o MDT).

Refira-se que a aproximação do escoamento da água por um modelo geocelular é uma prática comum em ambiente SIG e que a distância total e a reprodução da sinuosidade do percurso é tanto mais aproximada quanto menor for a dimensão das células. Refira-se ainda que a implementação de um modelo de 4 direcções em vez do modelo de 8 direcções permite que a transformação para 1D seja de implementação simples e sem contra-indicações.

3.3 Modelação de Metais Pesados nos Solos

Nesta etapa procedeu-se à construção do modelo dos teores em As, Cu, Fe, Pb, Sn e Zn em toda a envolvente da área mineira de Aljustrel. Para a modelação utilizou-se o software geoMS.

Após uma breve análise dos estatísticos básicos dos seis elementos, a modelação iniciou-se com o estudo da continuidade espacial através do cálculo dos variogramas experimentais, para cada elemento, e o respectivo ajuste a um modelo teórico. De seguida realizaram-se 200 simulações dos teores por SSD condicionada aos histogramas locais das quais se calculou o mapa médio (a versão da DSS utilizada foi a publicada por Nunes e Almeida, 2010).

3.3.1 Análise da continuidade espacial

Na avaliação do comportamento espacial utilizou-se o variograma experimental, o qual foi calculado para todos os pares de pontos independentemente da direcção para se obter variogramas planares ou omnidireccionais. Nesta fase não foram tidas em conta características do meio que pudessem causar variação da continuidade segundo direcções preferenciais (anisotropias), dado tratar-se de amostras colhidas à superfície. A influência da drenagem

3. Desenvolvimento do Caso de Estudo

superficial, causada pela topografia, é tida em conta mais adiante neste trabalho no modelo conceptual solo-sedimentos.

Abaixo (Figura 3.8 a Figura 3.13) encontram-se apresentados os variogramas experimentais para os seis elementos com o respectivo ajustamento ao modelo teórico.

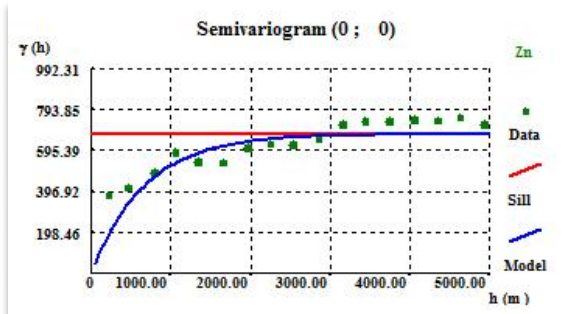


Figura 3.8 - Variograma experimental do Zn e ajuste ao modelo tipo Exp. (C=674,214 a=2000m).

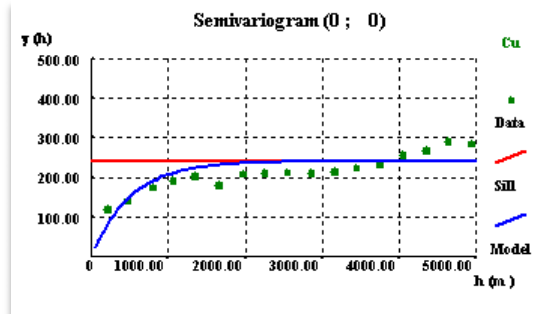


Figura 3.9 - Variograma experimental do Cu e ajuste ao modelo tipo Exp. (C=240,75 a=1500m).

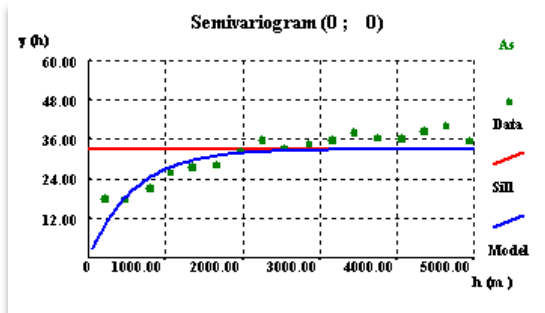


Figura 3.10 - Variograma experimental do As e ajuste ao modelo tipo Exp. (C=32,959 a=1750m).

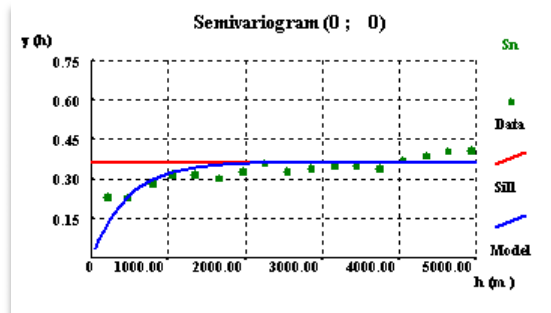


Figura 3.11 - Variograma experimental do Sn e ajuste ao modelo tipo Exp. (C=0,363 a=1400m).

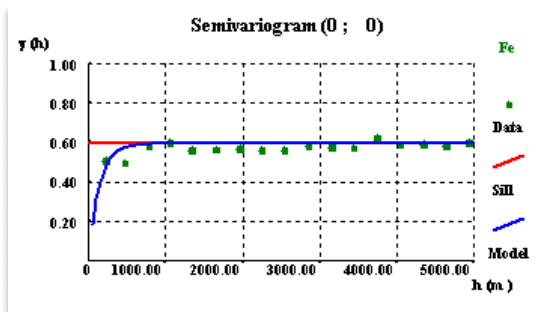


Figura 3.12 - Variograma experimental do Fe e ajuste ao modelo tipo Exp. (C=0,594 a=400m).

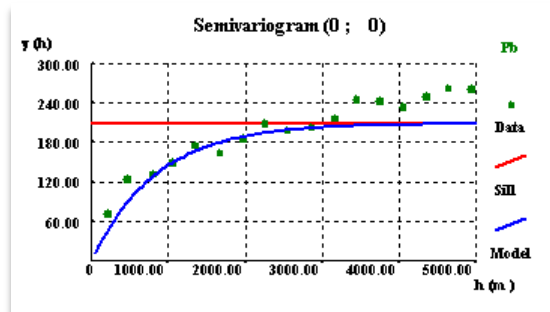


Figura 3.13 - Variograma experimental do Pb e ajuste ao modelo tipo Exp. (C=208,639 a=2500m).

Da análise aos variogramas é possível verificar que os metais pesados Zn, Cu, As, Sn e Pb apresentam correlações espaciais significativas e da mesma ordem de grandeza, com o Zn e Pb a atingir amplitudes de 2000 a 2500 metros, respectivamente. Pelo contrário o Fe apresenta fraca continuidade espacial, da ordem de apenas 400m.

3.3.2 Simulação dos teores nos solos

Nesta fase procedeu-se à simulação dos teores nos solos nos seis metais em estudo.

Como os dados das amostras de solos se resumem a uma área consideravelmente inferior à de estudo (ver Figura 3.3) e dado que para implementar o modelo era necessário assumir valores de teores no solo para toda a bacia hidrográfica, foi necessário na modelação dos solos por SSD subdividir previamente a área de estudo em duas regiões, uma a região amostrada e outra a região envolvente não amostrada (Figura 3.14).

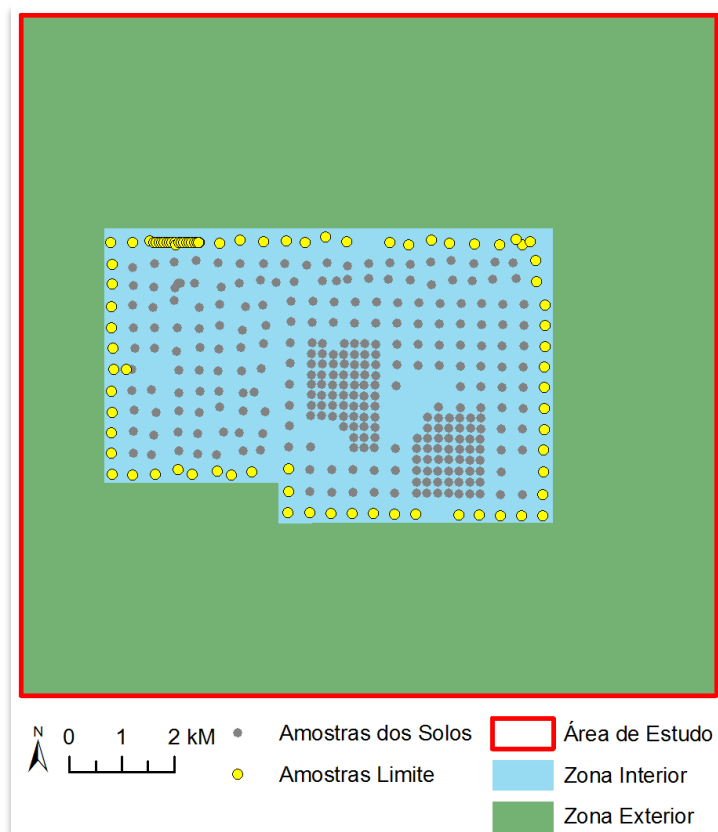


Figura 3.14 – Zonas de condicionamento dos histogramas locais para SSD

Para simular estas duas regiões de uma só vez é necessário construir histogramas representativos de cada região para aplicar a DSS. A região interior utiliza o histograma de todos os dados disponíveis. Para construir um histograma representativo da região exterior (teores do fundo geoquímico da região), seleccionaram-se as amostras periféricas das disponíveis e construiu-se o respectivo histograma com o qual se irá condicionar esta região.

Nas figuras 3.15 e 3.16 mostra-se um exemplo dos histogramas para o As respectivamente na região condicionada pelos dados e na região exterior sem amostras.

3. Desenvolvimento do Caso de Estudo

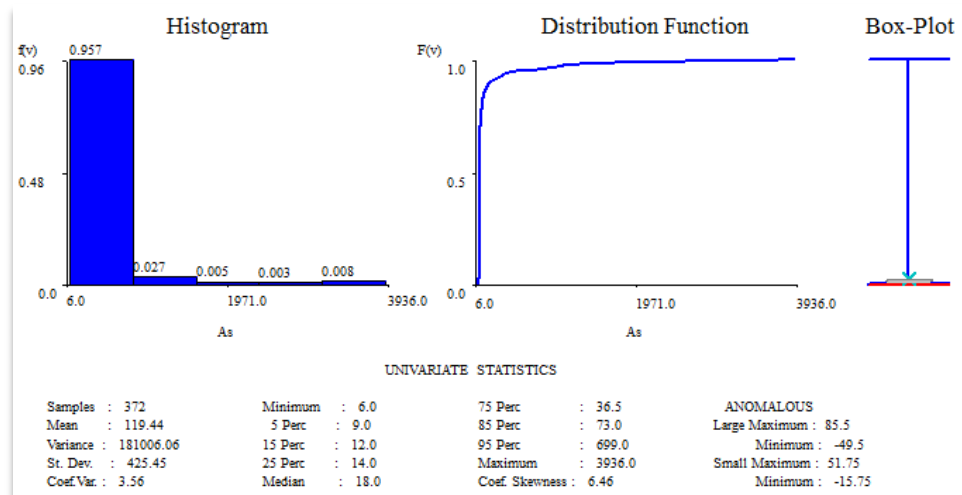


Figura 3.15 – Histograma do As para todas as amostras.

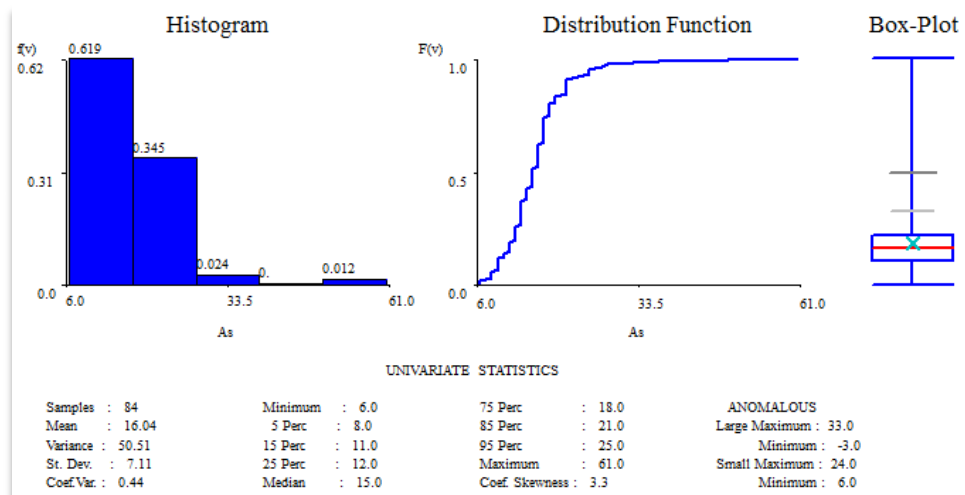


Figura 3.16 – Histograma do As para as amostras limítrofes e utilizadas para o condicionamento da região exterior sem amostras.

A SSD foi aplicada a cada um dos seis elementos em estudo tendo sido geradas 200 realizações. Os mapas obtidos são cenários equiprováveis, respeitam a continuidade espacial e as características estatísticas da variável estudada. As figuras seguintes (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.** a Figura 3.24) apresentam duas realizações diferentes da SSD para os teores dos elementos (As e Cu) a título de exemplo e o mapa médio das 200 realizações para os teores dos seis elementos. Para a representação gráfica escolheu-se uma escala logarítmica de cores dado que os valores em representação seguem leis logarítmicas, com assimetria muito positiva.

3. Desenvolvimento do Caso de Estudo

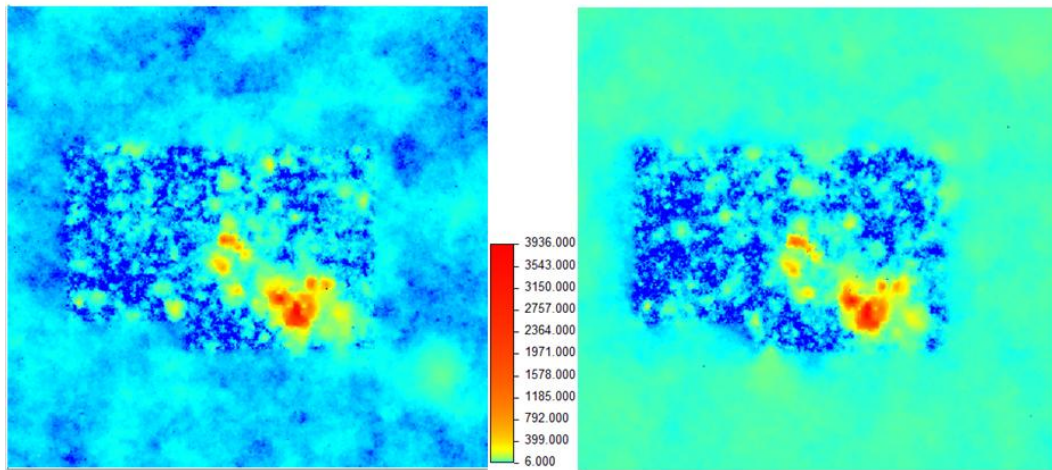


Figura 3.17 - Mapas simulados de teor de As (ppm), realização #1 e #2.

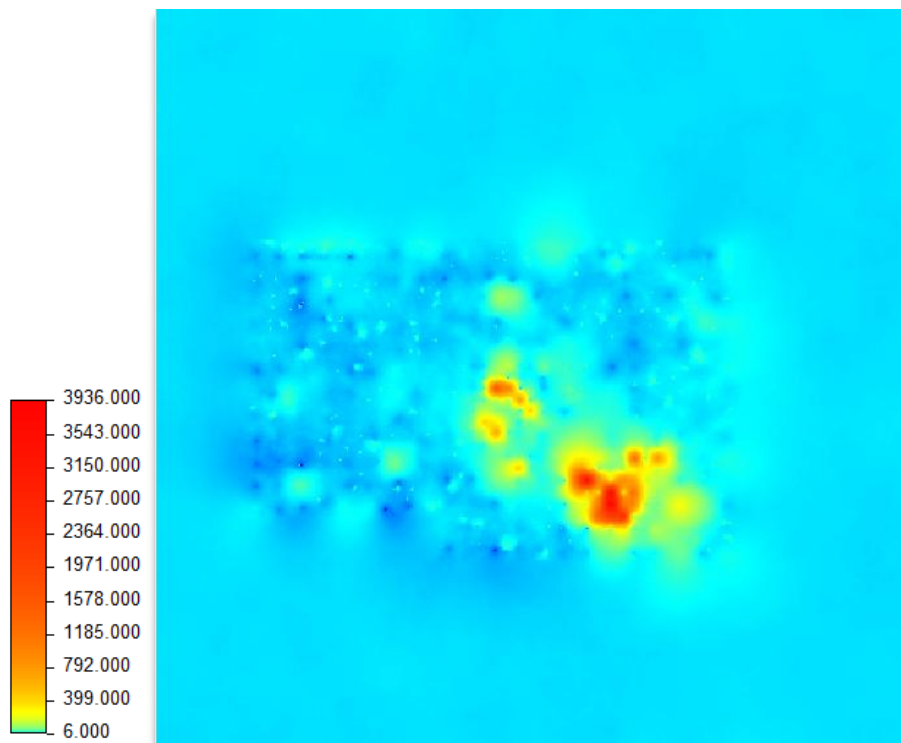


Figura 3.18 – Mapa médio para os teores em As (ppm).

3. Desenvolvimento do Caso de Estudo

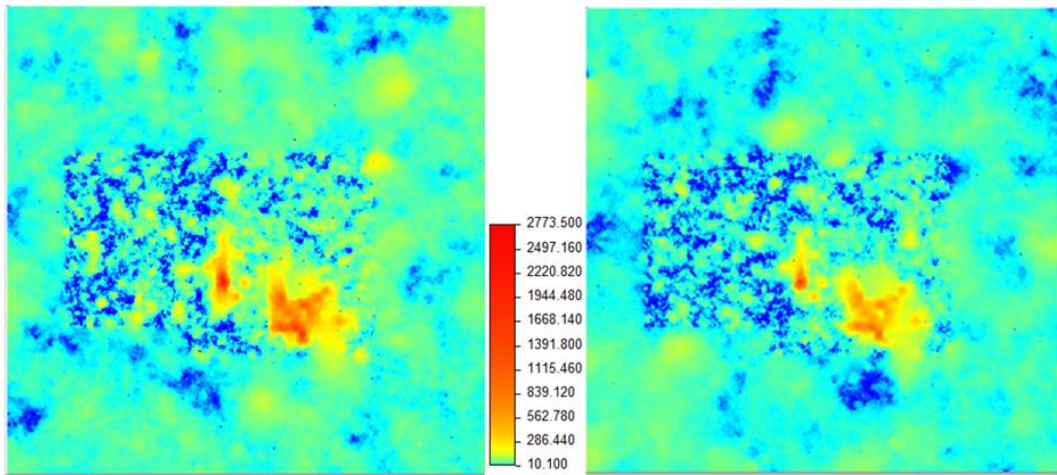


Figura 3.19 - Mapas simulados de teores em Cu (ppm). Realização #2 e #3.

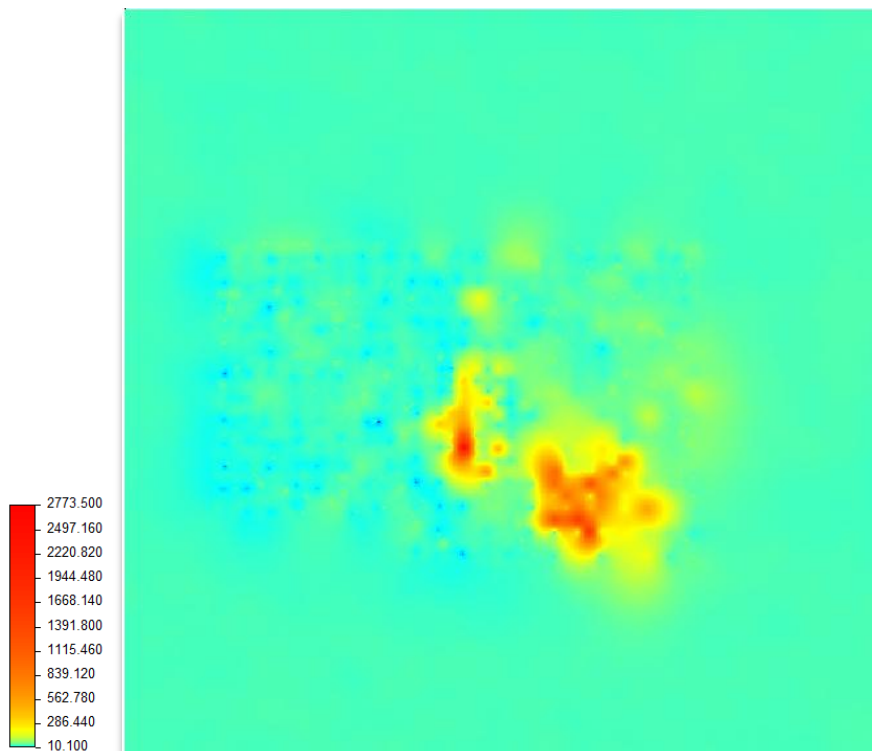


Figura 3.20 – Mapa médio dos teores de Cu (ppm).

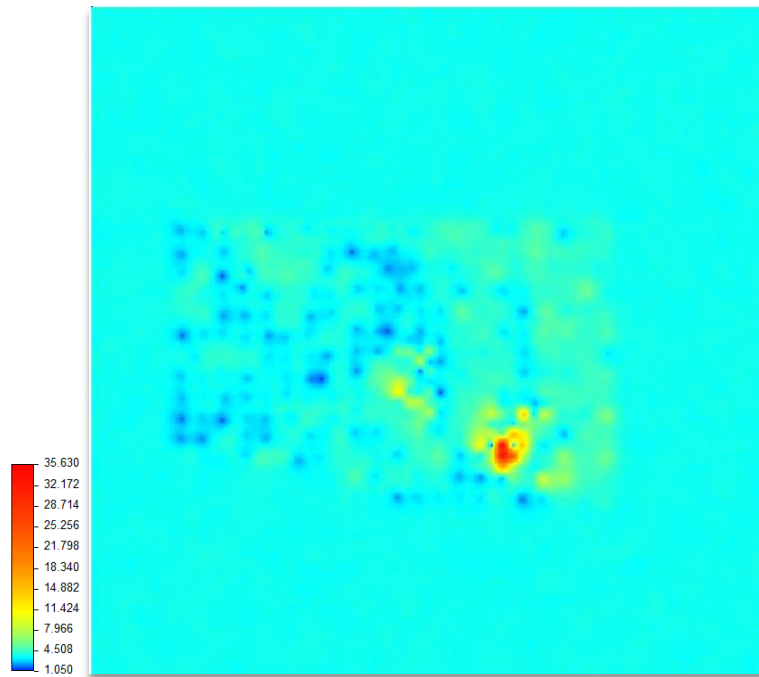


Figura 3.21 – Mapa médio dos teores em Fe (%).

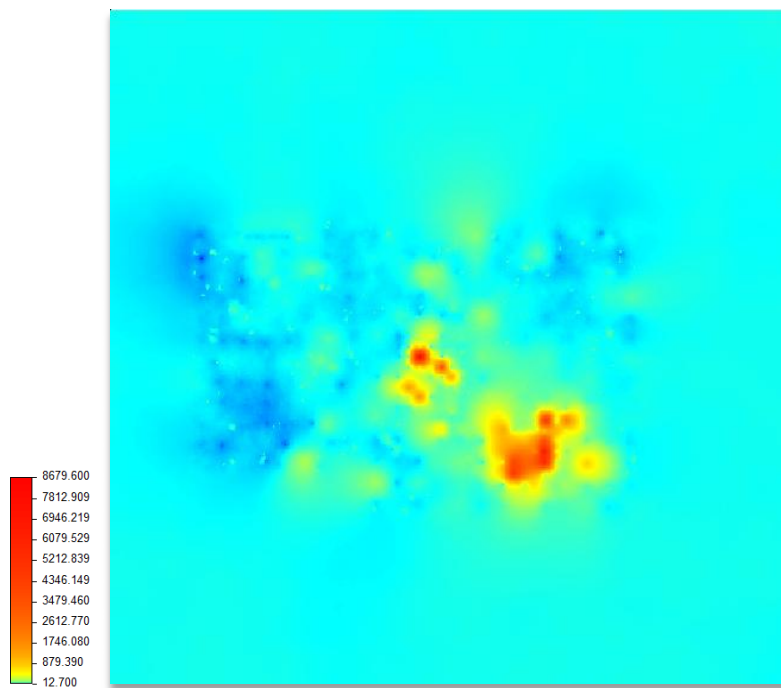


Figura 3.22 – Mapa médio dos teores em Pb (ppm).

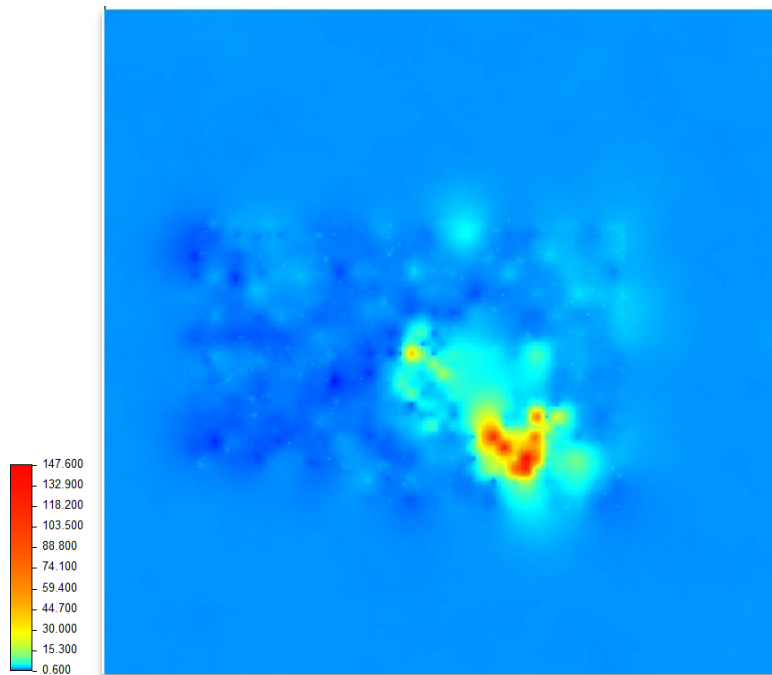


Figura 3.23 – Mapa médio dos teores em Sn (ppm).

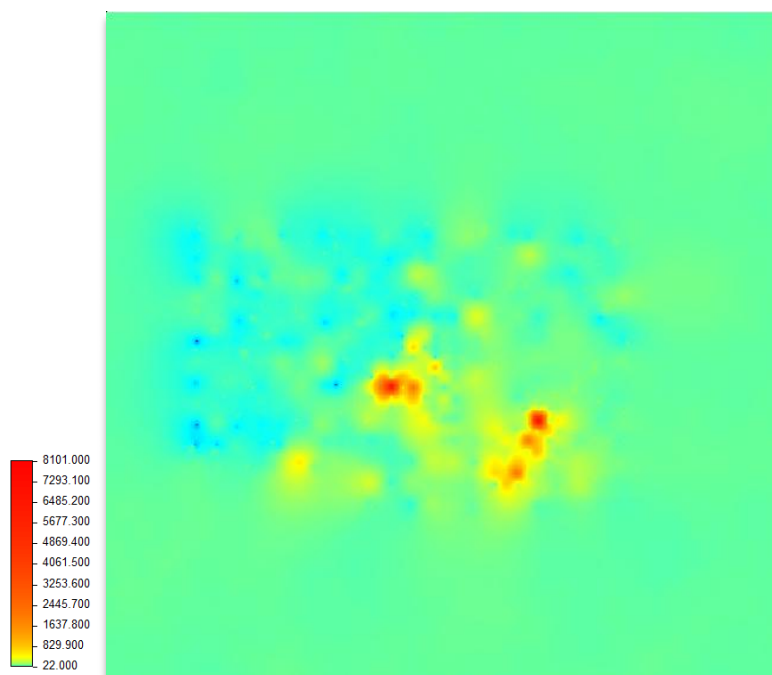


Figura 3.24 – Mapa médio dos teores em Zn (ppm).

Os mapas médios das 200 simulações são equivalentes a mapas estimados por krigagem e representam o resultado da primeira etapa deste trabalho, a modelação da concentração em metais pesados em solos.

Nota importante: Na modelação foi feita a simulação de imagens e a utilização da imagem média em detrimento da estimação de uma única imagem dado o aparecimento de artefactos persistentes obtidos em tentativas anteriores resultantes da amostragem muito agrupada e a estimação de uma grande área não amostrada. Para evitar o aparecimento destes artefactos na krigagem seria necessário utilizar sempre na estimação de cada célula todas as amostras o que tornava a estimação por krigagem impraticável em tempo útil.

3.4 Preparação da Informação Secundária para a Modelação dos Teores nos Sedimentos Segundo o Modelo Conceptual de Transporte Solo-sedimentos

A última fase da primeira etapa deste trabalho consistiu em criar a informação secundária que permitisse relacionar os teores nos sedimentos de uma linha de água com os dos solos da sua área evolvente.

Como já foi dito anteriormente, admitiu-se ser a drenagem superficial o mecanismo de transporte principal dos metais pesados para os sedimentos. Desta forma, para cada localização x_k da linha de água, a informação secundária num dado elemento $z^S(x_k)$ é igual à média dos teores dos solos desse elemento $z(x_j)$ no conjunto de J localizações a montante de x_k ($x_j|x_k$):

$$z^S(x_k) = \sum_{j=1}^J z(x_j|x_k) / J$$

A aplicação da fórmula anterior implica: i) determinação da sub-bacia hidrográfica de cada uma das 515 células da linha de água; ii) tendo por base o mapa dos teores nos solos, cálculo dos respectivos valores médios para cada uma das 515 sub-bacias hidrográficas.

As sub-bacias referentes a cada uma das 515 células do modelo da linha de água foram determinadas usando o algoritmo apresentado em 3.2. A título meramente ilustrativo, na Figura 3.25 apresentam-se as 10 sub-bacias hidrográficas de cada célula correspondentes às 10 amostras disponíveis. Os índices das células são os seguintes: 22, 28, 152, 207, 277, 322, 374, 442, 481 e 515 (última).

De notar que a representação por cores na figura abaixo pode induzir em erro a interpretação das bacias, é necessário não esquecer que a sub-bacia de determinada célula da linha de água compreende a sub-bacia da célula anterior (a montante), ou seja a sub-bacia da célula 515 coincide com a bacia hidrográfica da Ribeira da Água Forte.

3. Desenvolvimento do Caso de Estudo

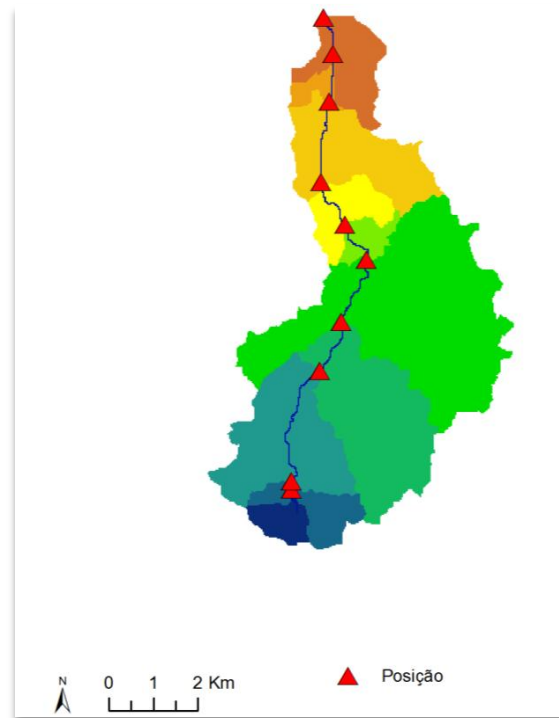


Figura 3.25 – Representação das sub-bacias para as células da linha de água que contém as 10 amostras de sedimentos utilizadas neste estudo.

Na modelação dos teores nos sedimentos da linha de água considerou-se a ribeira como uma estrutura de células 1D, concretamente com 515 células de 30 metros de lado, que totalizam 15450 metros. Na Figura 3.26 mostra-se a transformação de 2D para 1D no início da ribeira. Em todas as tabelas do capítulo seguinte considera-se apenas uma coordenada X como representando a distância à origem.

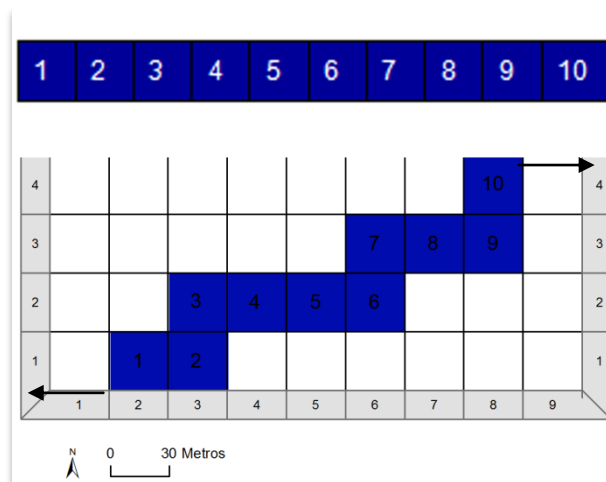


Figura 3.26 – Exemplo da transformação de um segmento da linha de água de 2D (em baixo) para 1D (em cima).

Na Figura 3.27 representa-se a informação secundária que foi calculada para a modelação dos teores nos sedimentos e que consiste nos teores médios nos solos a montante de cada célula em que foi discretizada a ribeira. Esta representação, da esquerda para a direita, mostra inicialmente os valores do fundo local para cada elemento químico, a subida muito repentina dos teores na localização da mina (índice de célula 100, cerca de 3000 metros da origem) e a descida gradual.

Estas linhas de informação secundária apresentam algumas variações locais significativas que se devem à configuração regionalmente irregular e incompleta das amostras de solos.

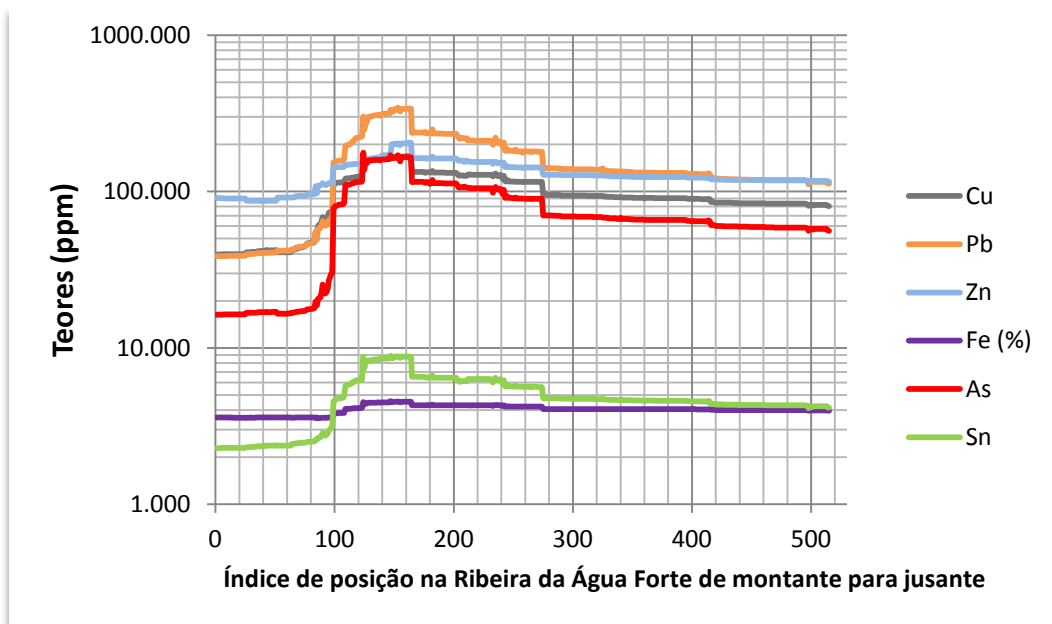


Figura 3.27 – Informação secundária para a modelação dos teores nos sedimentos: teores médios nos solos a montante de cada célula em que foi discretizada a ribeira.

4. MODELAÇÃO DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DA LINHA DE ÁGUA EM ESTUDO

A segunda etapa da metodologia deste trabalho teve como objectivo fazer a modelação dos teores nos metais pesados nos sedimentos da linha de água em estudo.

Inicia-se por aferir a melhor forma de incorporação da informação secundária nas potenciais variantes de krigagem (simples - cenário base sem utilização da informação secundária, cokrigagem colocalizada, deriva externa e médias locais) utilizados no algoritmo de co-simulação sequencial directa (CoDSS) com um teste de validação cruzada e quantificação do erro. Após a selecção da “melhor” variante de estimação da média e variância locais, simularam-se os teores dos sedimentos na linha de água e fez-se uma análise da interdependência entre os teores nos solos e nos sedimentos.

4.1 Selecção das Amostras de Sedimentos sobre a Linha de Água e Transformação de 2D para 1D

Para realizar a transformação de 2D para 1D dos dados dos sedimentos, estipulada anteriormente conforme o modelo conceptual, foi necessário seleccionar as amostras de sedimentos que se encontravam sobre a Ribeira da Água Forte (Figura 4.1) e fazer corresponder o índice da célula da linha de água aos dados dos teores em sedimentos. A transformação em si foi feita da mesma forma que no ponto 3.4.

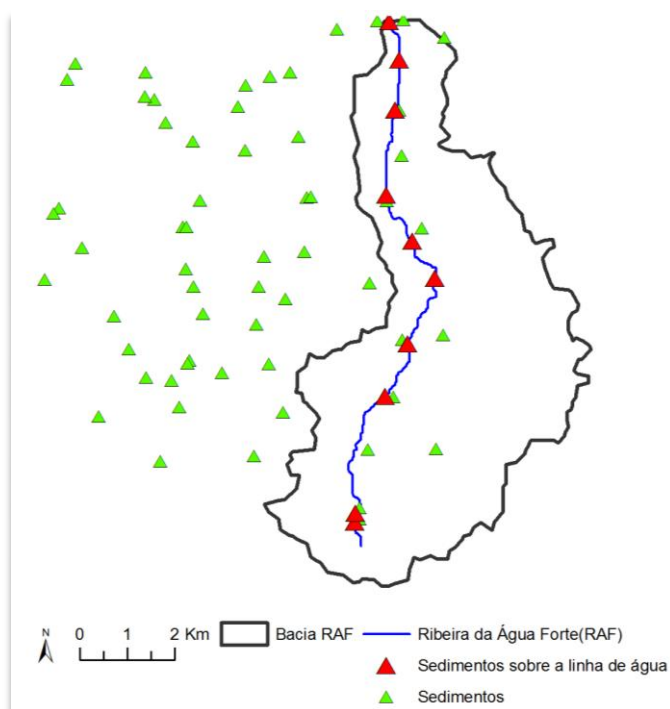


Figura 4.1 – Selecção das amostras de sedimentos sobre a Ribeira da Água Forte.

A selecção resultou em 10 amostras de sedimentos (Tabela 4.1) Estes dados, em formato 1D, constituem a informação primária para a simulação dos teores em metais pesados nos sedimentos da linha de água.

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

Tabela 4.1 – Dados dos sedimentos após transformação para 1D.

X (1D)	X	Y	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Fe(%)	As(ppm)	Sn(ppm)
22	645	0	28,2	33,4	90	3,01	12	1,6
28	825	0	39,3	41,3	114	3,26	9	2,1
152	4545	0	685,1	2339,4	580	14,29	1182	53,6
207	6195	0	843,1	2626,6	937	21,33	2490	60,7
277	8295	0	782,7	577,9	798	27,17	2073	12,5
322	9645	0	395,8	300,5	197	38,08	1945	7
374	11205	0	727,4	364,3	559	37,3	1122	6,5
442	13245	0	765,2	379,8	228	27,24	644	5,8
481	14415	0	633,7	375,6	211	30,15	1037	3,6
515	15435	0	330,6	368,9	237	11,78	686	8,7

4.2 Cálculo de Variogramas e Ajustamento de Modelos Teóricos

Calcularam-se os variogramas na direcção da linha de água (1D) para os teores dos seis elementos, aos quais se fez o ajustamento ao modelo teórico do tipo esférico. Abaixo apresentam-se os variogramas com os respectivos ajustamentos com valores relativos à unidade (Figura 4.2

Figura 4.7).

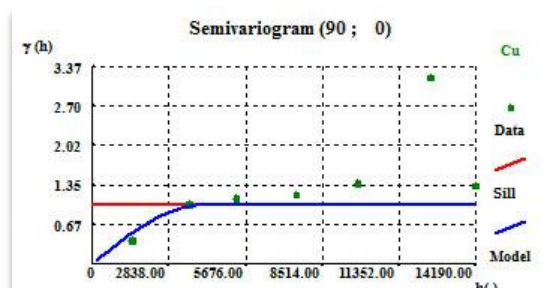


Figura 4.2 – Variograma e ajustamento teórico para o Cu (Esférico a=4000 m)

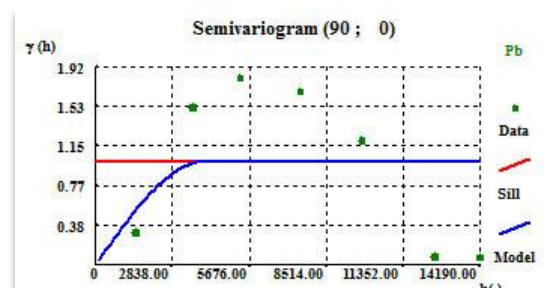


Figura 4.3 – Variograma e ajustamento teórico para o Pb (Esférico a=4000 m)

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

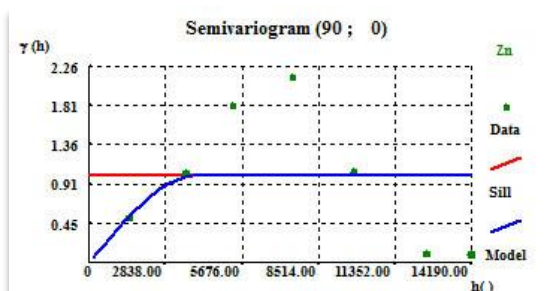


Figura 4.4 – Variograma e ajustamento teórico para o Zn (Esférico $a=4000$ m).

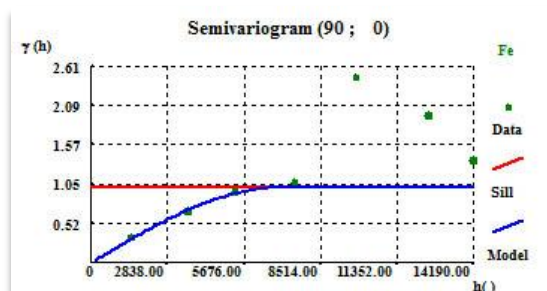


Figura 4.5 – Variograma e ajustamento teórico para o Fe (Esférico $a=7000$ m).

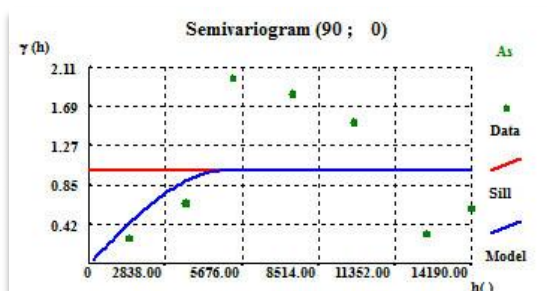


Figura 4.6 – Variograma e ajustamento teórico para o As (Esférico $a=5000$ m).

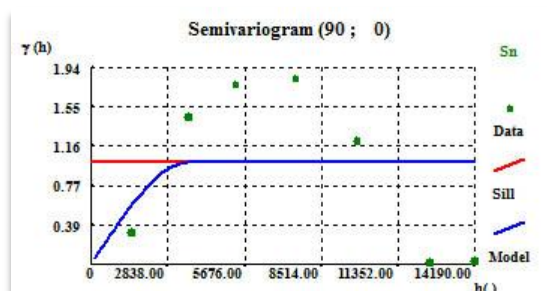


Figura 4.7 – Variograma e ajustamento teórico para o Sn (Esférico $a=6500$ m).

4.3 Teste de Validação Cruzada para Selecção da Melhor Variante de Krigagem para a Incorporação de Informação Secundária na Co-SSD

Para aferir qual a melhor variante de Krigagem para a incorporação de informação secundária na Co-SSD procedeu-se a um teste de validação cruzada (TVC) que consiste em retirar, sucessivamente, uma a uma as amostras do conjunto de dados dos sedimentos e estimar por simulação a lei de distribuição local com as restantes amostras. A comparação dos valores verdadeiros com o histograma dos valores simulados é feita através das ferramentas estatísticas erro médio (EM ou média de enviesamento), erro quadrático médio (EQM, mede a magnitude dos erros em valor absoluto) e dispersão dos valores (variância). Quanto menor forem os erros (idealmente 0) e a dispersão dos valores tanto melhor será a variante de estimação por krigagem.

Do ficheiro dos dados de sedimentos com as 10 amostras geraram-se 10 novos ficheiros cada um com 9 amostras, ou seja as amostras foram retiradas à vez. De seguida, para cada elemento e localização realizaram-se 250 simulações na malha 1D de 515 células o que permitiu a construção dos histogramas na localização de cada amostra com base nas amostras vizinhas e na informação secundária dos solos. As simulações realizaram-se na versão paralelizada do módulo SSDir do programa geoMS (Nunes e Almeida, 2010).

Testaram-se as seguintes variantes de krigagem na DSS e CoDSS:

DSS – Simulação sequencial directa com krigagem simples, sem informação secundária.

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

DSSCC – Co-simulação sequencial directa com cokrigagem colocizada, com informação secundária dos solos.

DSSML – Co-simulação sequencial directa com médias locais, com informação secundária dos solos.

DSSDE – Co-simulação sequencial directa com deriva externa, com informação secundária dos solos.

Para a utilização da cokrigagem colocizada calcularam-se os coeficientes de correlação entre os dados dos sedimentos e os da informação secundária calculados com base nos mapas de solos (dados na Tabela 4.2 e coeficientes de correlação na Tabela 4.3).

Tabela 4.2 – Tabela comparativa de teores nos sedimentos e média dos teores nos solos na bacia a montante para os 10 pontos amostrados da linha de água

Índice nó (1D)	Distância à origem (X)	Sedimentos						Média dos teores nos solos na bacia a montante					
		Cu	Pb	Zn	Fe	As	Sn	Cu	Pb	Zn	Fe	As	Sn
22	645	28,2	33,4	90	3,01	12	1,6	39,781	38,785	90,104	3,582	16,389	2,297
28	825	39,3	41,3	114	3,26	9	2,1	40,884	39,733	87,072	3,582	16,772	2,321
152	4545	685,1	2339,4	580	14,29	1182	53,6	166,110	333,388	202,459	4,519	164,119	8,786
207	6195	843,1	2626,6	937	21,33	2490	60,7	126,396	219,912	157,330	4,287	106,131	6,149
277	8295	782,7	577,9	798	27,17	2073	12,5	95,136	141,151	128,066	4,063	70,224	4,764
322	9645	395,8	300,5	197	38,08	1945	7	93,576	137,953	126,660	4,063	68,737	4,708
374	11205	727,4	364,3	559	37,3	1122	6,5	90,767	131,557	123,504	4,058	65,733	4,596
442	13245	765,2	379,8	228	27,24	644	5,8	84,228	119,041	118,377	4,004	59,508	4,317
481	14415	633,7	375,6	211	30,15	1037	3,6	83,543	117,767	117,899	3,997	58,857	4,287
515	15435	330,6	368,9	237	11,78	686	8,7	80,611	112,294	115,817	3,971	56,049	4,157

Tabela 4.3 – Coeficientes de correlação solo vs sedimentos.

Cu/Cu	0,72
Pb/Pb	0,88
Zn/Zn	0,64
Fe/Fe	0,44
As/As	0,58
Sn/Sn	0,82

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

Estes resultados mostram que as correlações para o Pb e para o Sn são elevadas, que para o Cu e o Zn são razoáveis e que para o Fe e As são baixas, pelo que é de esperar que existam diferentes graus de vantagem na utilização da informação secundária.

4.4 Análise de Resultados do Teste de Validação Cruzada

Para cada um dos seis elementos testaram-se os quatro métodos de integração da informação secundária na co-simulação, para os quais se obtiveram 250 valores simulados para cada uma das 10 amostras retiradas e por elemento. Abaixo na Figura 4.8 representam-se as simulações, por amostra, em *box-plot* (perfazem 24 gráficos, 6 variáveis por 4 variantes). Por motivos práticos os restantes 23 gráficos de *box-plot* são apresentados em apêndice.

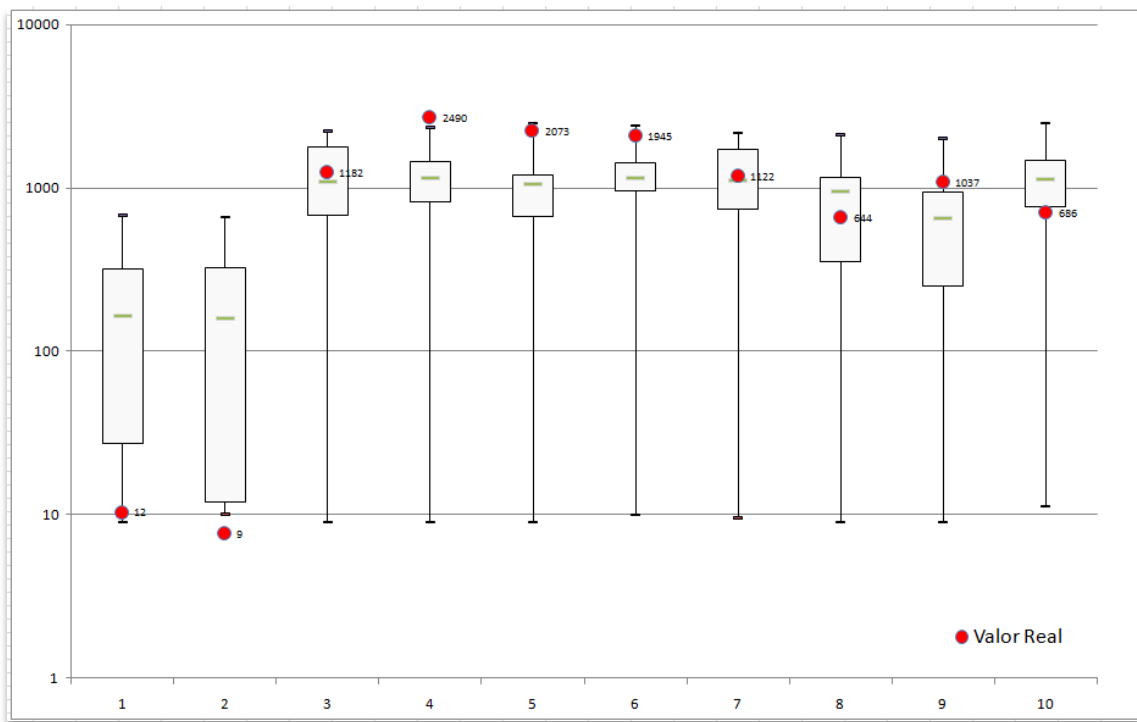


Figura 4.8 – Box-plot do conjunto dos 250 valores simulados com sobreposição do valor real, por amostra. Elemento As, Método DSS (sem utilização de informação secundária).

Devido à extensão dos resultados procedeu-se à aplicação de medidas estatísticas de síntese. Assim, para cada conjunto de resultados calculou-se o erro da mediana (Em), o erro médio (EM), o erro quadrático médio (EQM) e a variância dos resultados (Var). Estes valores foram calculados com o valor real amostrado (Vr), o valor estimado (Ve) média dos valores simulados (Vs) e o valor estimado (Vem) como a mediana das 250 simulações.

$$Ve = \frac{1}{250} \sum_{i=1}^{250} Vs_i \quad EM = Vr - Ve \quad Vem = \frac{Vs_{125} + Vs_{126}}{2} \quad Em = Vr - m$$

$$EQM = (Vr - Ve)^2 \quad Var = \frac{1}{250} \sum_{i=1}^{250} (Vs_i - Ve)^2$$

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

4.4.1 TVC para o Arsénio

Tabela 4.4 – Valores reais, médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o As.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
VR		12	9	1182	2490	2073	1945	1122	644	1037	686
DSS	VE	202,41	201,35	1154,83	1131,66	975,61	1181,79	1174,26	863,56	639,72	1123,19
	VEEm	164,75	159,45	1088,85	1142,57	1047,30	1149,86	1116,86	950,60	651,45	1129,61
DSSCC	VE	164,57	185,04	951,18	857,93	1025,06	980,91	792,33	513,52	382,30	689,04
	VEEm	122,72	145,09	900,11	837,26	1060,06	1009,54	685,12	464,93	305,76	714,83
DSSML	VE	167,80	191,70	953,55	1053,46	995,72	1121,55	1041,48	801,13	551,97	603,00
	VEEm	108,80	143,06	940,81	1076,41	1054,34	1107,70	1014,63	818,41	636,50	623,11
DSSDE	VE	207,33	209,62	1155,93	1149,58	1045,87	1252,23	1140,66	900,85	716,04	1142,31
	VEEm	178,73	150,27	1096,18	1159,15	1084,85	1157,44	1105,48	927,98	664,16	1132,91

Tabela 4.5 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o As.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Médio
DSS	Em	-152,75	-150,45	93,15	1347,43	1025,70	795,14	5,14	-306,60	385,55	-443,61	259,8696
	EM	-190,41	-192,35	27,17	1358,34	1097,39	763,21	-52,26	-219,56	397,28	-437,19	255,1627
	EQ	36254	36996	738,18	1845088	1204275	582489	2731	48207	157830	191134	410574,7
	Var	33456	33309	374921	262829	242034	216837	326259	331395	231356	330199	238259,9
DSSCC	Em	-110,7221	-136,0888	281,8894	1652,7442	1012,9368	935,4626	436,876	179,0727	731,2438	-28,8328	495,4582
	EM	-152,5672	-176,0444	230,8181	1632,0714	1047,9402	964,0914	329,6708	130,4773	654,7033	-3,038164	465,8123
	EQ	23276,74	30991,64	53277,01	2663657,1	1098178,7	929472,2	108682,9	17024,32	428636,4	9,230438	535320,6
	Var	24353,04	30740,17	359493,9	232377,71	213068,58	229350,3	320508,5	214326,2	134883,2	257636	201673,8
DSSML	Em	-96,80239	-134,0621	241,1856	1413,5873	1018,6631	837,2991	107,3746	-174,4111	400,4972	62,89475	367,6226
	EM	-155,8008	-182,6995	228,4535	1436,5369	1077,2776	823,4544	80,51639	-157,1321	485,0302	82,99722	371,8634
	EQ	24273,88	33379,12	52190,99	2063638,3	1160527,1	678077,2	6482,889	24690,51	235254,3	6888,539	428540,3
	Var	31732,83	30152,5	417585,7	261699,9	265326,37	256787,4	385331,9	350520,9	228948,8	300967,6	252905,4
DSSDE	Em	-166,7262	-141,266	85,8238	1330,8489	988,15222	787,5596	16,51758	-283,9832	372,838	-446,9124	254,2852
	EM	-195,3317	-200,6231	26,07398	1340,4187	1027,1289	692,7675	-18,66386	-256,853	320,9614	-456,3082	227,9571
	EQ	38154,48	40249,63	679,8527	1796722,3	1054993,8	479926,8	348,3395	65973,44	103016,2	208217,2	378828,2
	Var	33242,43	35313	414128,3	256269,26	228728,47	222327,3	302604,8	327669,2	264869,9	341987,7	242714

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

Tabela 4.6 – Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o As.

	Em (mediana)	EM (média)	EQM	Dispersão
DSS	259,870	255,163	410 574,735	238 259,935
DSSCC	495,458	465,812	535 320,615	201 673,762
DSSML	367,623	371,863	428 540,281	252 905,400
DSSDE	254,285	227,957	378 828,198	242 714,040

A análise da

Tabela 4.6 mostra que qualquer um dos métodos detém uma incerteza bastante elevada, facto indicado pelos valores altos da dispersão. Comparando os erros médios, a ordem de grandeza é a mesma sendo a Deriva Externa pouco inferior à DSS. Em valores absolutos, o erro quadrático médio é bastante inferior para o método da krigagem com deriva externa.

4.4.2 TVC para o Cobre

Tabela 4.7 – Valores reais e médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o Cu.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
VR		28.2	39.3	685.1	843.1	782.7	395.8	727.4	765.2	633.7	330.6
DSS	VE	102,38	103,28	533,09	589,51	503,54	646,75	477,55	560,30	499,05	484,32
	VEmed	87,03	90,32	599,57	675,73	562,63	719,85	481,02	635,61	514,75	590,33
DSSCC	VE	109,37	107,21	628,10	594,70	484,47	507,15	457,78	473,31	454,31	444,82
	VEmed	93,20	84,11	681,39	671,94	515,57	581,34	469,96	510,34	423,43	507,36
DSSML	VE	131,97	132,12	579,27	524,78	380,86	563,08	477,41	514,87	480,94	409,98
	VEmed	97,00	100,36	647,21	587,59	376,03	646,97	493,86	582,96	485,68	437,89
DSSDE	VE	186,34	167,84	473,14	545,42	443,87	589,14	482,30	550,84	487,71	506,43
	VEmed	131,99	116,76	517,19	636,50	456,94	684,55	487,69	645,19	490,47	633,30

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

Tabela 4.8 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o Cu.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Médio
DSS	Em	-322.91	-86.45	197.93	205.97	318.83	-297.17	191.31	105.74	133.76	-295.44	15.16
	EM	-364.41	-119.41	226.19	318.41	344.23	-210.86	254.75	199.13	147.43	-158.80	63.67
	EQ	132795.66	14257.85	51160.65	101387.03	118495.79	44461.73	64898.42	39654.66	21736.28	25218.58	61406.67
	Var	53115.82	22462.01	61583.72	47829.41	59806.00	44027.95	53643.18	42265.38	50885.79	67817.75	50343.70
DSSCC	Em	-65.00	-44.81	3.71	171.16	267.13	-185.54	257.44	254.86	210.27	-176.76	69.25
	EM	-81.17	-67.91	57.00	248.40	298.23	-111.35	269.62	291.89	179.39	-114.22	96.99
	EQ	6588.28	4612.41	3249.33	61701.55	88940.99	12398.95	72694.93	85198.45	32179.73	13046.90	38061.15
	Var	5801.45	6570.33	39014.98	39123.66	39552.67	46016.21	40119.06	38555.71	37144.19	57204.62	34910.29
DSSML	Em	-68.80	-61.06	37.89	255.51	406.67	-251.17	233.54	182.24	148.02	-107.29	77.55
	EM	-103.77	-92.82	105.83	318.32	401.84	-167.28	249.99	250.33	152.76	-79.38	103.58
	EQ	10767.52	8615.54	11200.83	101327.32	161475.82	27982.12	62493.14	62663.24	23334.61	6300.43	47616.06
	Var	12753.64	12247.78	39396.61	45518.70	44066.78	47439.84	48670.88	42200.51	45997.48	72567.89	41086.01
DSSDE	Em	-103.79	-77.46	167.91	206.60	325.76	-288.75	239.71	120.01	143.23	-302.70	43.05
	EM	-158.14	-128.54	211.96	297.68	338.83	-193.34	245.10	214.36	145.99	-175.83	79.81
	EQ	25007.74	16522.34	44925.31	88612.81	114808.46	37378.59	60073.41	45950.88	21311.84	30915.31	48550.67
	Var	30845.73	27383.90	60076.31	46230.49	51797.90	44597.06	49621.19	37019.33	44699.73	59324.06	45159.57

Tabela 4.9 - Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o Cu.

	Em(mediana)	EM (média)	EQM	Dispersão
DSS	15.158	63.667	61406.666	50343.702
DSSCC	69.246	96.987	38061.152	34910.288
DSSML	77.555	103.582	47616.057	41086.009
DSSDE	43.052	79.807	48550.668	45159.571

A análise das tabelas acima permite verificar que tanto a dispersão, como o erro quadrático médio são bastante inferiores para os métodos de krigagem com informação secundária, embora o erro médio da krigagem simples seja ligeiramente inferior que os restantes.

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

4.4.3 TVC para o Ferro

Tabela 4.10 – Valores reais e médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o Fe.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
VR		3,01	3,26	14,29	21,33	27,17	38,08	37,3	27,24	30,15	11,78
DSS	VE	6,12	5,92	17,43	19,67	25,61	18,46	18,54	28,21	17,33	24,83
	VEmed	5,74	5,45	17,57	19,78	27,69	19,38	18,35	29,42	16,96	27,18
DSSCC	VE	5,73	5,71	13,75	16,62	22,86	20,06	19,15	26,45	16,97	20,49
	VEmed	5,21	5,35	11,51	14,65	23,76	21,85	20,51	27,77	15,62	22,83
DSSML	VE	6,02	5,91	16,50	18,33	26,97	18,99	17,99	27,55	18,04	19,59
	VEmed	5,65	5,59	16,75	15,79	29,10	19,53	17,57	29,07	17,63	21,68
DSSDE	VE	5,92	6,02	16,86	19,52	26,41	18,92	18,80	27,77	18,78	25,87
	VEmed	5,50	5,75	16,53	19,43	28,05	19,37	19,27	29,00	19,09	27,20

Tabela 4.11 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o Fe.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Médio
DSS	Em	-2,73	-2,19	-3,28	1,55	-0,52	18,70	18,95	-2,18	13,19	-15,40	2,61
	EM	-3,11	-2,66	-3,14	1,66	1,56	19,62	18,76	-0,97	12,82	-13,05	3,15
	EQ	9,66	7,07	9,85	2,77	2,44	384,93	351,97	0,95	164,38	170,21	110,42
	Var	4,51	5,00	93,66	91,88	67,90	58,45	52,73	53,33	56,45	70,06	55,40
DSSCC	Em	-2,20	-2,09	2,78	6,68	3,41	16,23	16,79	-0,53	14,53	-11,05	4,46
	EM	-2,72	-2,45	0,54	4,71	4,31	18,02	18,15	0,79	13,18	-8,71	4,58
	EQ	7,38	6,00	0,29	22,20	18,61	324,54	329,31	0,62	173,67	75,80	95,84
	Var	4,35	3,94	79,97	78,17	70,80	51,11	52,11	57,54	56,71	85,43	54,01
DSSML	Em	-2,64	-2,33	-2,46	5,54	-1,93	18,55	19,73	-1,83	12,52	-9,90	3,52
	EM	-3,01	-2,65	-2,21	3,00	0,20	19,09	19,31	-0,31	12,11	-7,81	3,77
	EQ	9,06	7,01	4,89	8,97	0,04	364,31	372,78	0,09	146,60	61,02	97,48
	Var	3,75	4,08	91,98	94,19	57,56	57,94	59,80	58,40	60,88	88,57	57,71
DSSDE	Em	-2,49	-2,49	-2,24	1,90	-0,88	18,71	18,03	-1,76	11,06	-15,42	2,44
	EM	-2,91	-2,76	-2,57	1,81	0,76	19,16	18,50	-0,53	11,37	-14,09	2,88
	EQ	8,47	7,60	6,58	3,27	0,58	366,93	342,40	0,28	129,34	198,45	106,39
	Var	4,34	4,34	81,38	92,17	56,97	58,63	63,80	52,46	60,39	60,44	53,49

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

Tabela 4.12 – Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o Fe

	Em(mediana)	EM (média)	EQM	Dispersão
DSS	2,609	3,150	110,424	55,398
DSSCC	4,455	4,582	95,842	54,013
DSSML	3,524	3,772	97,477	57,713
DSSDE	2,441	2,875	106,391	53,492

A análise das tabelas do Ferro permite verificar resultados quase idênticos tanto na dispersão dos valores assim como nos erros. Embora os métodos que empregam a informação secundária demonstrem ser melhores, a vantagem para a krigagem simples não é muito expressiva.

4.4.4 TVC para o Chumbo

Tabela 4.13 – Valores reais e médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o Pb.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
VR		33,4	41,3	2339,4	2626,6	577,9	300,5	364,3	379,8	375,6	368,9
DSS	VE	135,23	172,38	281,44	313,36	856,68	622,52	825,60	924,49	832,88	721,42
	VEmed	115,79	132,07	304,50	316,01	378,52	374,21	479,40	556,48	482,54	384,13
DSSCC	VE	92,61	85,12	260,07	233,93	462,49	166,60	166,50	154,82	144,22	183,74
	VEmed	71,32	62,63	302,20	247,70	287,80	148,08	158,70	131,56	112,44	183,17
DSSML	VE	114,37	148,03	277,99	235,81	757,98	377,80	297,14	334,49	421,70	200,56
	VEmed	96,74	97,14	305,14	240,38	376,03	268,75	186,31	298,42	328,20	86,93
DSSDE	VE	130,74	212,10	305,09	315,18	821,53	801,77	949,66	971,33	707,45	644,50
	VEmed	108,94	133,92	325,71	337,58	378,75	454,79	558,56	582,53	379,04	389,28

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

Tabela 4.14 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o Pb.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Médio
DSS	Em	-82.39	-90.77	2034.90	2310.59	199.38	-73.71	-115.10	-176.68	-106.94	-15.23	388.41
	EM	-101.83	-131.08	2057.96	2313.24	-278.78	-322.02	-461.30	-544.69	-457.28	-352.52	172.17
	EQ	10369.94	17182.79	4235194.65	5351070.73	77719.42	103695.34	212797.94	296689.70	209107.22	124271.49	1063809.92
	Var	18782.72	36179.79	50211.73	100612.17	603463.69	426995.94	513735.06	490567.93	478307.86	458218.84	317707.57
DSSCC	Em	-37.92	-21.33	2037.20	2378.90	290.10	152.42	205.60	248.24	263.16	185.73	570.21
	EM	-59.21	-43.82	2079.33	2392.67	115.41	133.90	197.80	224.98	231.38	185.16	545.76
	EQ	3505.59	1920.12	4323596.03	5724845.99	13319.54	17929.14	39125.50	50616.89	53538.67	34284.48	1026268.19
	Var	3731.39	4171.99	16097.17	23015.50	332242.22	14875.71	13023.98	12077.52	11948.98	13388.98	44457.35
DSSML	Em	-63.34	-55.84	2034.26	2386.22	201.87	31.75	177.99	81.38	47.40	281.97	512.36
	EM	-80.97	-106.73	2061.41	2390.79	-180.08	-77.30	67.16	45.31	-46.10	168.34	424.18
	EQ	6556.67	11390.85	4249410.92	5715853.14	32429.26	5974.61	4510.13	2052.72	2125.13	28338.14	1005864.16
	Var	5593.01	36419.70	29166.41	32804.64	573521.79	248107.83	180890.10	161783.46	229739.26	74614.82	157264.10
DSSDE	Em	-75.54	-92.62	2013.69	2289.02	199.15	-154.29	-194.26	-202.73	-3.44	-20.38	375.86
	EM	-97.34	-170.80	2034.31	2311.42	-243.63	-501.27	-585.36	-591.53	-331.85	-275.60	154.84
	EQ	9474.58	29171.68	4138407.78	5342639.42	59354.72	251268.72	342640.92	349906.36	110123.74	75956.02	1070894.39
	Var	7858.27	96079.23	91332.44	51515.22	548002.69	497322.08	581643.13	539027.59	465278.81	368572.49	324663.20

Tabela 4.15 – Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o Pb

	Em (mediana)	EM (média)	EQM	Dispersão
DSS	388,407	172,168	1 063 809,921	317 707,573
DSSCC	570,210	545,760	1 026 268,194	44 457,345
DSSML	512,365	424,182	1 005 864,155	157 264,103
DSSDE	375,861	154,836	1 070 894,395	324 663,195

Ao analisarmos a Tabela 4.15 podemos verificar uma diferença significativa da dispersão entre a DSS simples e as duas variantes DSSCC e DSSML. Embora com dispersão maior tanto o erro quadrático médio como o erro médio são menores no método das médias locais.

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

4.4.5 TVC para o Estanho

Tabela 4.16 – Valores reais e médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o Sn.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
VR		1,6	2,1	53,6	60,7	12,5	7	6,5	5,8	3,6	8,7
DSS	VE	3,96	5,33	6,51	5,43	19,33	13,14	18,96	15,26	17,73	14,50
	VEmed	3,18	2,99	5,88	5,14	8,44	6,98	10,69	8,04	9,58	7,76
DSSCC	VE	2,44	2,15	6,70	5,57	15,42	5,92	7,48	4,39	4,04	5,87
	VEmed	2,31	1,98	6,40	5,86	6,80	4,22	5,21	3,30	3,74	5,49
DSSML	VE	2,78	3,76	5,10	5,18	16,67	9,89	11,99	6,72	13,09	6,79
	VEmed	2,57	2,29	4,74	4,78	7,71	4,67	6,68	3,61	7,08	3,73
DSSDE	VE	5,20	6,30	5,76	6,42	17,83	17,00	21,84	16,11	17,05	11,11
	VEmed	3,45	3,04	5,79	5,82	8,12	8,78	12,03	9,58	8,59	6,74

Tabela 4.17 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o Sn.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Médio
DSS	Em	-1.58	-0.89	47.72	55.56	4.06	0.02	-4.19	-2.24	-5.98	0.94	9.34
	EM	-2.36	-3.23	47.09	55.27	-6.83	-6.14	-12.46	-9.46	-14.13	-5.80	4.19
	EQ	5.55	10.42	2217.49	3054.60	46.68	37.73	155.35	89.50	199.63	33.62	585.06
	Var	17.27	71.28	45.54	16.30	318.34	209.34	293.36	238.97	276.11	212.93	169.94
DSSCC	Em	-0.71	0.12	47.20	54.84	5.70	2.78	1.29	2.50	-0.14	3.21	11.68
	EM	-0.84	-0.05	46.90	55.13	-2.92	1.08	-0.98	1.41	-0.44	2.83	10.21
	EQ	0.70	0.00	2199.18	3038.84	8.54	1.16	0.97	1.99	0.19	8.00	525.96
	Var	0.37	0.53	17.81	5.60	281.11	55.78	77.03	16.93	8.06	35.78	49.90
DSSML	Em	-0.97	-0.19	48.86	55.92	4.79	2.33	-0.18	2.19	-3.48	4.97	11.42
	EM	-1.18	-1.66	48.50	55.52	-4.17	-2.89	-5.49	-0.92	-9.49	1.91	8.01
	EQ	1.40	2.77	2351.80	3082.11	17.36	8.33	30.15	0.85	90.07	3.64	558.85
	Var	0.83	41.28	7.07	28.43	299.38	184.08	180.63	90.55	194.29	104.86	113.14
DSSDE	Em	-1.85	-0.94	47.81	54.88	4.38	-1.78	-5.53	-3.78	-4.99	1.96	9.02
	EM	-3.60	-4.20	47.84	54.28	-5.33	-10.00	-15.34	-10.31	-13.45	-2.41	3.75
	EQ	12.99	17.64	2288.87	2945.94	28.44	100.01	235.18	106.20	180.84	5.82	592.19
	Var	47.61	88.24	31.53	41.97	290.44	289.35	317.32	233.57	279.68	146.72	176.64

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

Tabela 4.18 – Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o Sn.

	Em (mediana)	EM (média)	EQM	Dispersão
DSS	9,341	4,195	585,057	169,943
DSSCC	11,679	10,210	525,958	49,899
DSSML	11,424	8,012	558,848	113,140
DSSDE	9,016	3,748	592,190	176,644

A tabela de síntese da validação cruzada do Estanho demonstra claramente a DSSCC como o melhor método de integração da informação secundária na simulação dos teores, apresentando uma dispersão significativamente mais baixa e um erro quadrático médio bastante melhor que os restantes.

4.4.6 TVC para o Zinco

Tabela 4.19 – Valores reais e médias e medianas dos valores simulados por variante de krigagem para o Zn.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
VR		90	114	580	937	798	197	559	228	211	237
DSS	VE	145,31	137,57	385,74	316,22	271,16	478,97	275,62	398,13	278,87	387,46
	VEmed	137,17	125,82	298,51	233,90	222,83	560,66	207,59	343,94	216,22	324,58
DSSCC	VE	134,37	120,46	335,86	315,19	233,47	359,69	138,48	303,55	161,21	221,78
	VEmed	126,51	110,95	233,00	234,59	199,89	289,37	108,45	217,45	132,22	196,67
DSSML	VE	138,68	131,05	390,70	298,57	244,21	427,00	157,02	367,97	229,47	193,28
	VEmed	135,18	119,87	334,24	233,69	200,41	427,12	114,48	272,44	189,07	127,90
DSSDE	VE	154,62	137,33	389,58	329,29	282,70	466,19	294,61	395,96	280,80	382,67
	VEmed	146,91	122,56	336,79	235,36	222,94	513,23	219,35	325,91	211,86	300,02

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

Tabela 4.20 – Análise estatística dos erros e variância por variante de krigagem para o Zn.

Amostra		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Médio
DSS	Em	-47.17	-11.82	281.49	703.10	575.17	-363.66	351.41	-115.94	-5.22	-87.58	127.98
	EM	-55.31	-23.57	194.26	620.78	526.84	-281.97	283.38	-170.13	-67.87	-150.46	87.60
	EQ	3059.62	555.71	37737.22	385367.33	277560.72	79505.06	80305.96	28942.71	4606.02	22638.01	92027.84
	Var	1569.62	2262.30	50961.85	23515.20	23207.11	46394.53	37199.28	43640.27	33050.72	41718.18	30351.91
DSSCC	Em	-36.51	3.05	347.00	702.41	598.11	-92.37	450.55	10.55	78.78	40.33	210.19
	EM	-44.37	-6.46	244.14	621.81	564.53	-162.69	420.52	-75.55	49.79	15.22	162.70
	EQ	1969.14	41.79	59606.71	386653.17	318699.08	26467.08	176833.60	5707.77	2479.44	231.73	97868.95
	Var	1310.91	960.80	44364.26	21929.59	19594.14	37756.99	6935.64	33570.57	9493.49	21837.57	19775.39
DSSML	Em	-45.18	-5.87	245.76	703.31	597.59	-230.12	444.52	-44.44	21.93	109.10	179.66
	EM	-48.68	-17.05	189.30	638.43	553.79	-230.00	401.98	-139.97	-18.47	43.72	137.31
	EQ	2369.42	290.61	35835.79	407596.62	306683.37	52899.36	161590.78	19590.53	341.28	1911.48	98910.92
	Var	795.13	2570.28	48642.17	25134.42	28811.95	38772.84	9849.60	46953.12	26051.69	22215.01	24979.62
DSSDE	Em	-56.91	-8.56	243.21	701.64	575.06	-316.23	339.65	-97.91	-0.86	-63.02	131.61
	EM	-64.62	-23.33	190.42	607.71	515.30	-269.19	264.39	-167.96	-69.80	-145.67	83.73
	EQ	4175.62	544.50	36261.63	369313.73	265529.90	72465.18	69903.42	28210.61	4871.76	21219.36	87249.57
	Var	3119.56	3025.78	50344.19	28433.56	29425.95	39982.90	40269.97	44654.08	34507.03	43153.85	31691.69

Tabela 4.21 – Síntese de resultados do teste de validação cruzada para o Zn.

	Em (mediana)	EM (média)	EQM	Dispersão
DSS	127,978	87,596	92 027,836	30 351,907
DSSCC	210,190	162,695	97 868,950	19 775,395
DSSML	179,659	137,307	98 910,922	24 979,620
DSSDE	131,608	83,725	87 249,570	31 691,687

Os resultados observados na Tabela 4.21, demonstram erro médio e erro quadrático médio mais baixo que os restantes, sendo a diferença do EQM bastante mais expressiva, no entanto a dispersão da DSSCC apresenta um valor significativamente mais baixo

4.4.7 Análise dos testes de validação

Em termos gerais embora em todos os elementos se encontre um método que usa informação secundária com menor erro, a vantagem da utilização da informação secundária, na simulação

dos teores, é mais visível para os elementos em que os dados dos sedimentos possuem uma maior correlação com os dados dos solos. Pode-se então dizer que o melhor método de simulação para os teores de Arsénio e do Zinco é a DSS com krigagem com deriva externa. A cokrigagem colocalizada apresenta-se como o melhor método de simulação para o Cobre, Estanho e Ferro. Quanto ao chumbo é difícil decidir entre a DSSCC e a DSSML, sendo que a Cokrigagem colocalizada apresenta uma dispersão francamente inferior mas um erro quadrático médio ligeiramente maior.

4.5 Simulação de teores nos sedimentos da ribeira da Água Forte

Após a selecção dos melhores métodos de incorporação ou não de informação secundária, procedeu-se à simulação dos teores em metais pesados nos sedimentos da linha da ribeira. Cada simulação produziu 250 traços simulados equiprováveis e respeitantes dos estatísticos básicos dos dados amostrais.

Nos gráficos seguintes (Figuras 4.9 a 4.13 e 4.15 a 4.16), apresenta-se o resultado das simulações com os métodos de incorporação da informação secundária seleccionados. De forma a sintetizar a informação e aferir a vantagem das variantes de co-simulação, é feita a comparação entre a mediana das 250 simulações da DSS simples (a preto) com a da variante de krigagem seleccionada para o respectivo elemento (a vermelho), ambas enquadradas nos respectivos 1º e 3º quartis. A utilização deste estimador médio,

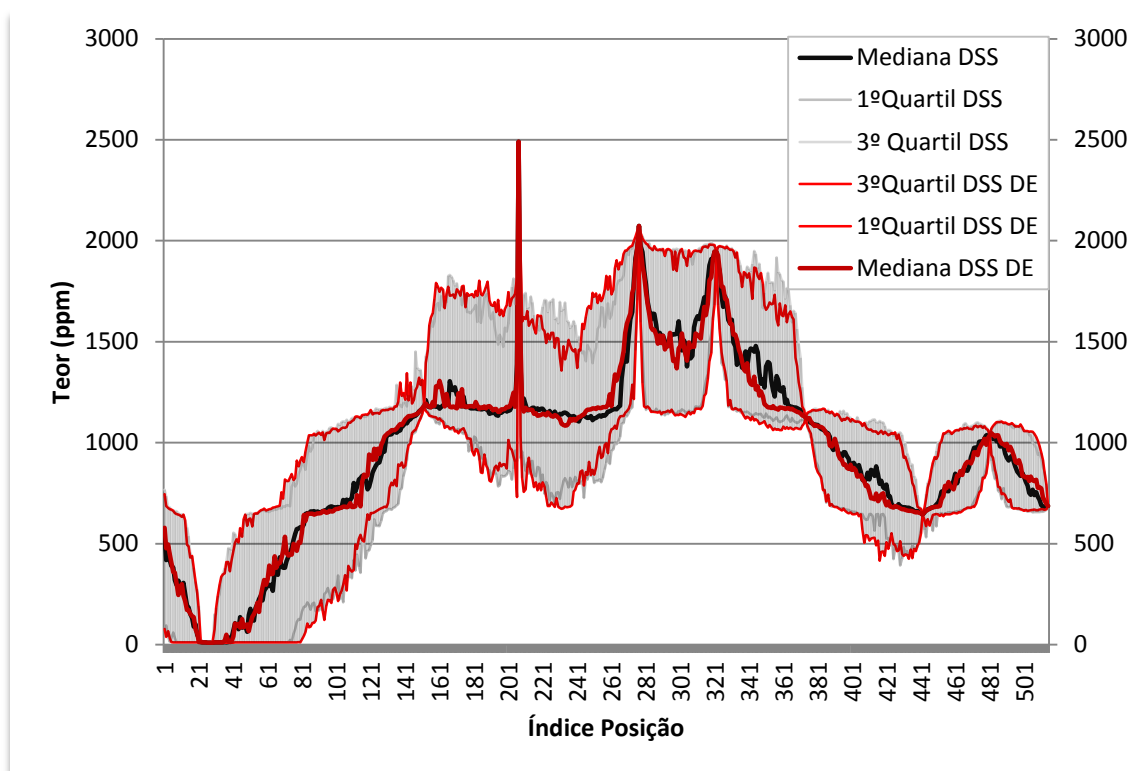


Figura 4.9 – Comparação dos resultados obtidos com a DSS (sem informação secundária) e DSSDE (krigagem com deriva externa) na simulação de teores de As.

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

Ao analisar o gráfico da figura 4.9 é possível observar que os teores simulados pela DSSDE não diferem muito dos teores simulados pela DSS simples. Tanto o andamento das curvas das medianas, assim como a dispersão associada, dada pelas curvas de 1º e 3º quartil, são muito semelhantes. Conclui-se assim que neste caso não é vantajoso o uso da informação secundária na simulação dos teores de Arsénio nos sedimentos da linha de água.

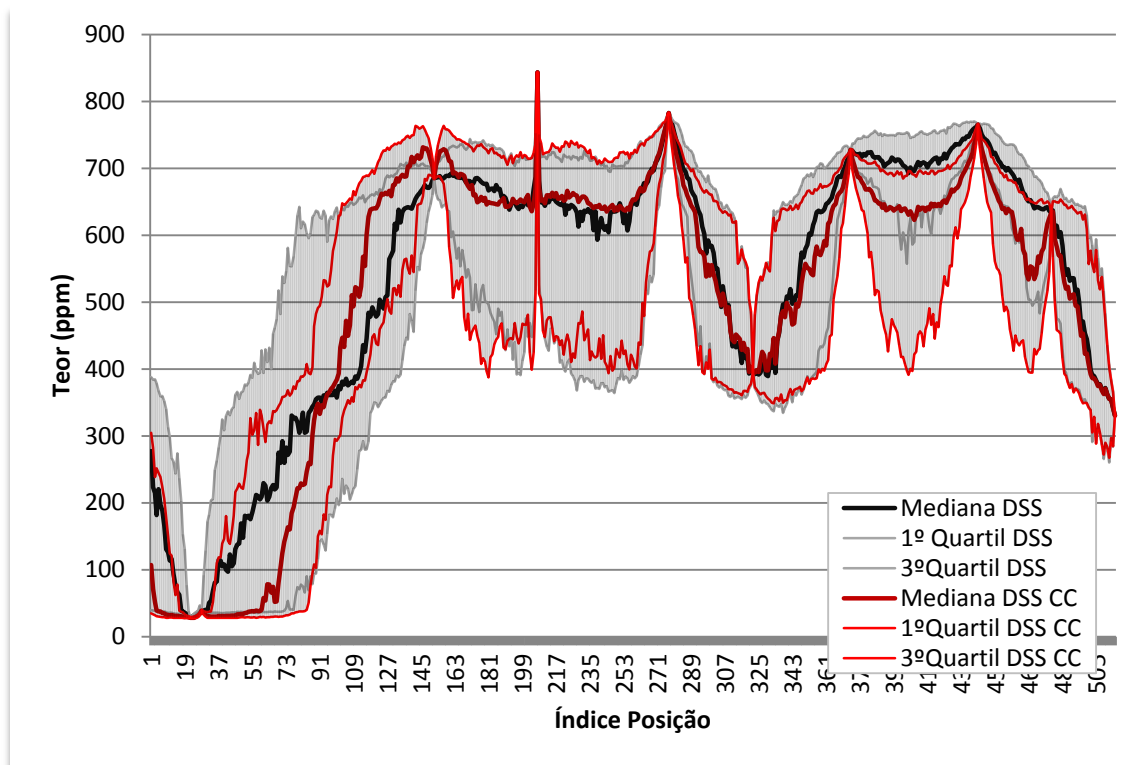


Figura 4.10 – Comparação da DSS com a DSS Cokrigagem Colocalizada na simulação de teores de Cu.

No caso da simulação dos teores de Cobre (Figura 4.10), é evidente a diferença entre a curva da mediana correspondente à variante de cokrigagem colocalizada (a vermelho escuro), em relação à curva da DSS simples a preto. No início da linha de água é possível verificar que as curvas do 1º e 3º quartil da DSSCC detêm uma amplitude claramente inferior em relação à DSS simples, note-se as curvas a vermelho contidas entre as curvas a cinzento, demonstrando dispersão e incerteza inferior. Embora não seja tão claro para a restante linha de água, para jusante, este caso demonstra vantagem da co-simulação recorrendo à informação secundária obtida dos solos.

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

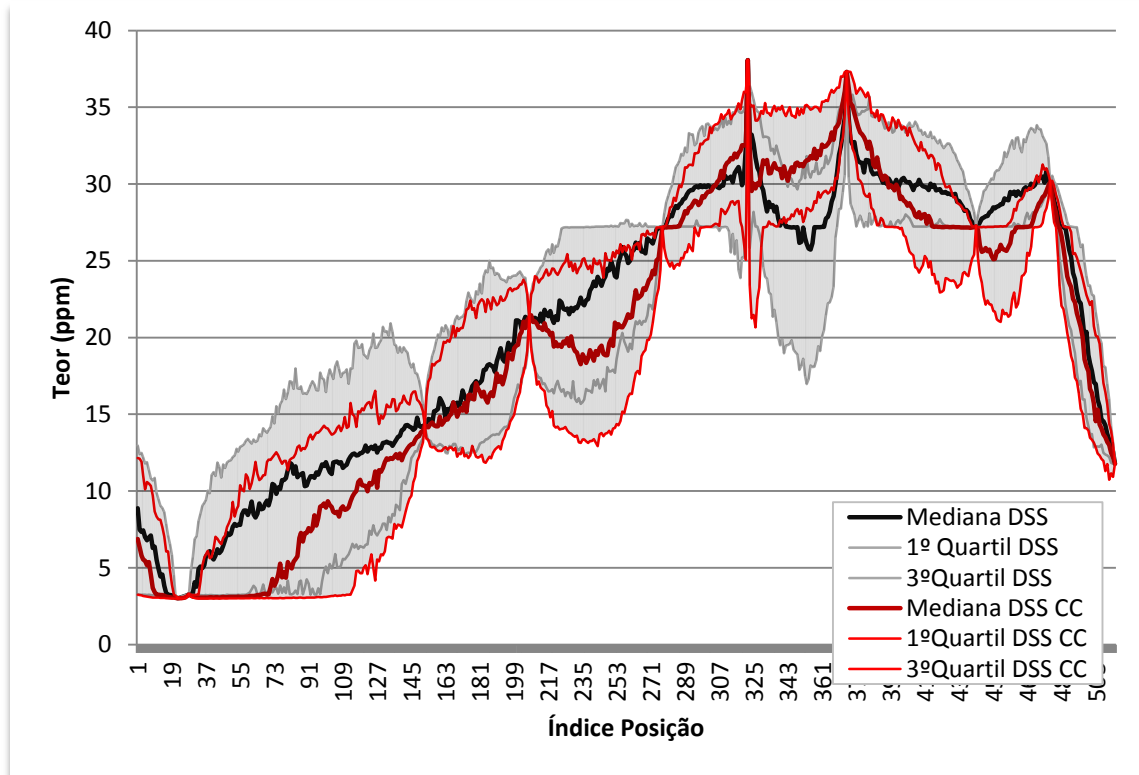


Figura 4.11 – Comparação da DSS com a DSS Cokrigagem Colocalizada na simulação de teores de Fe.

Na figura 4.11 embora se verifiquem diferenças no andamento das curvas das medianas, as curvas de 1º e 3º quartil não demonstram robustez da variante da co-simulação sobre a simulação simples. Quando as medianas são semelhantes, as curvas de 1º e 3º quartil também o são e quando as medianas divergem verifica-se o mesmo com as curvas de 1º e 3º quartil mas a distância inter-quartil relativa permanece pouco alterada. Não se verifica vantagem na utilização da informação secundária na simulação dos teores de Ferro nos sedimentos da linha de água.

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

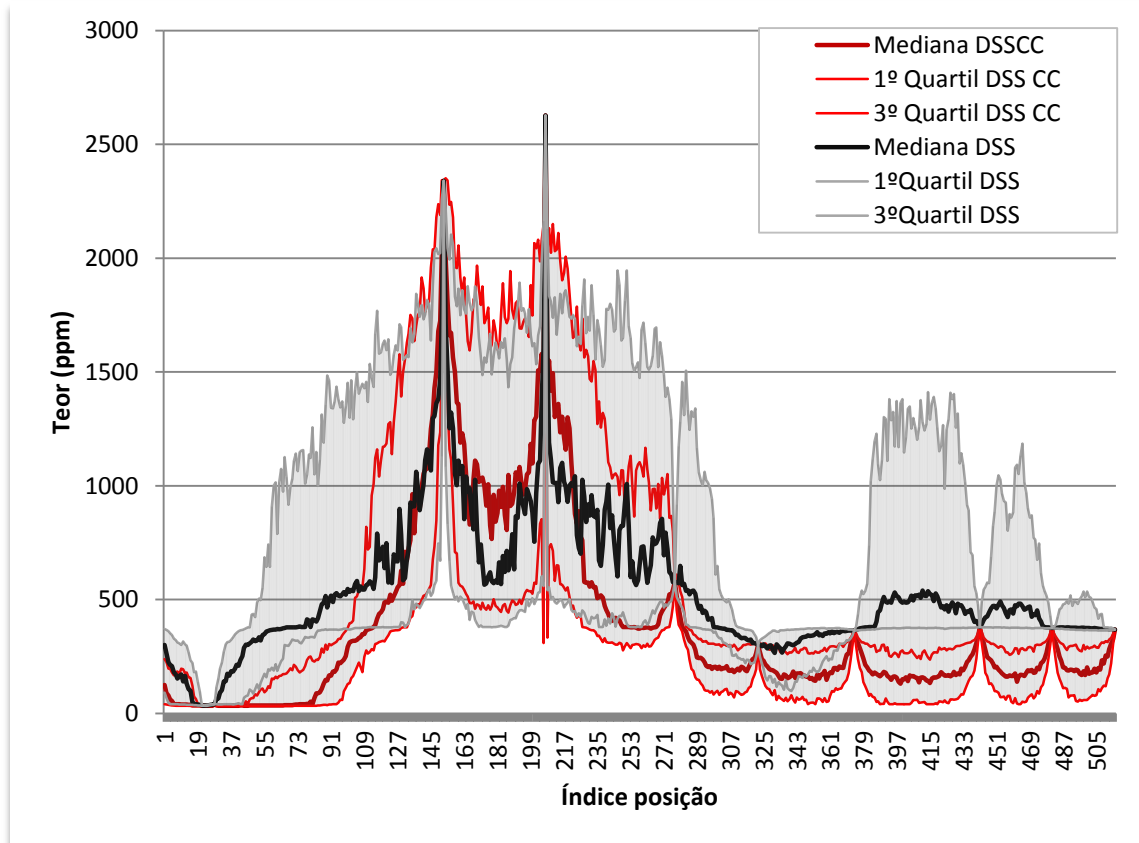


Figura 4.12 – Comparação da DSS com a DSS Cokrigagem Colocalizada na simulação de teores de Pb.

A simulação dos teores de Chumbo nos sedimentos da ribeira da Água Forte incorporando a informação auxiliar com a variante cokrigagem colocalizada apresenta resultados muito divergentes da DSS simples. Na figura 4.12 é possível verificar que as distâncias entre as curvas do 1º e 3º quartil da DSSCC são tendencialmente inferiores relativamente à DSS, tal como indicado pelo teste de validação cruzada.

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

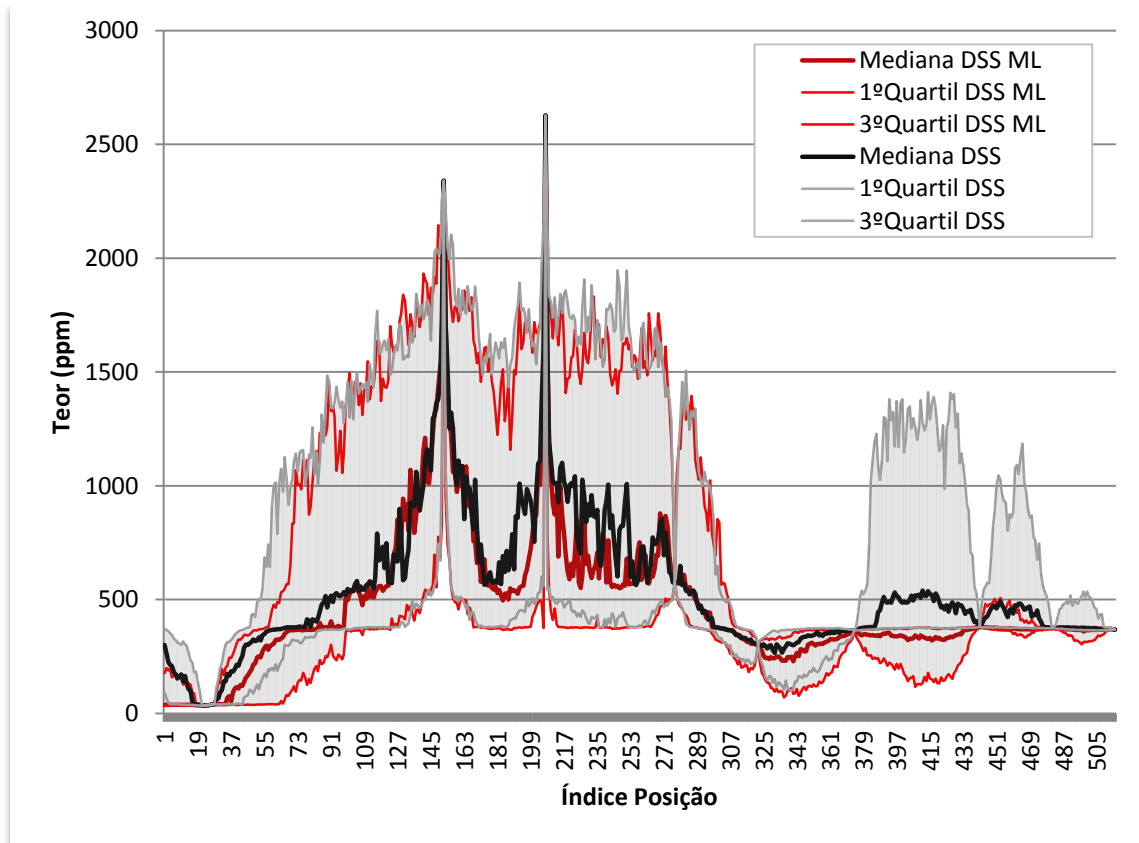


Figura 4.13 - Comparação da DSS com a DSS Médias Locais na simulação de teores de Pb.

No caso da variante de incorporação da informação secundária na simulação dos teores de Chumbo ser a krigagem com médias locais, as diferenças verificam-se evidentes apenas na metade mais a jusante da linha de água, onde se pode observar uma distância entre quartis inferior para a DSSML.

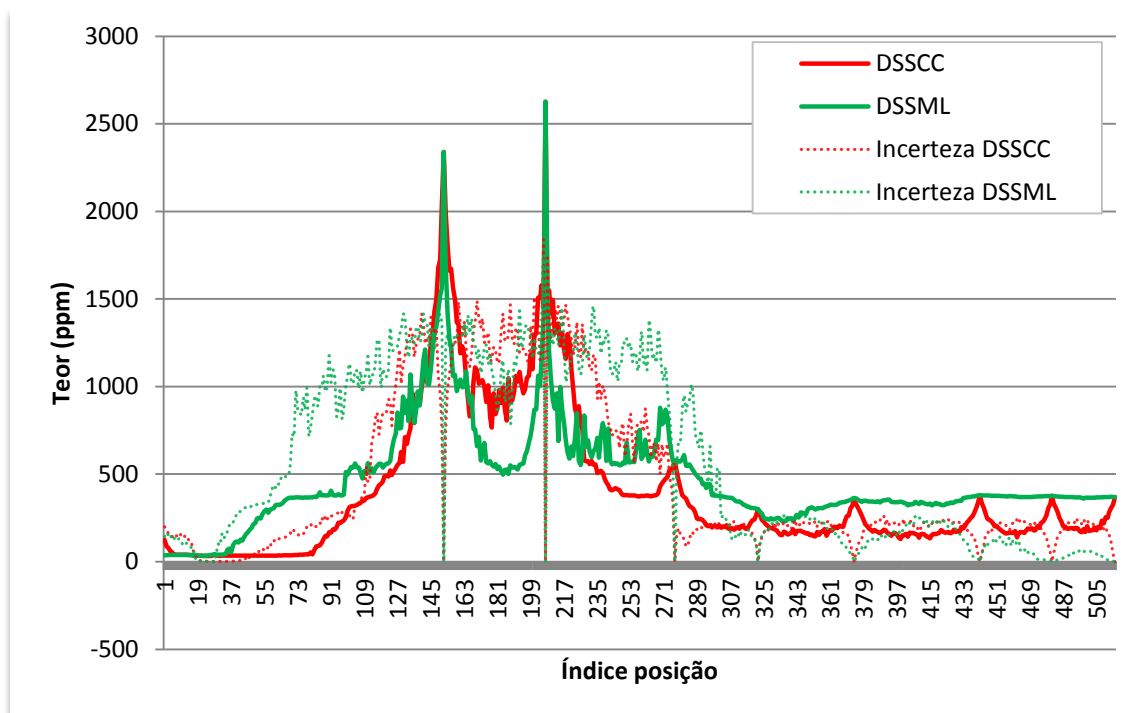


Figura 4.14 - Comparação da DSSCC com a DSSML na simulação de teores de Pb.

4. Modelação de Metais Pesados nos Sedimentos da Linha de Água em Estudo

A sobreposição das variantes DSSCC e DSSML (Figura 4.14) com as curvas de incerteza, a tracejado e representadas pela diferença entre o 1º e 3º quartil, permite observar a discrepância na dispersão, entre as duas variantes, que já se havia verificado no teste de validação cruzada. Embora com um erro maior (EQM) que a DSSML, a variante DSSCC é mais consistente.

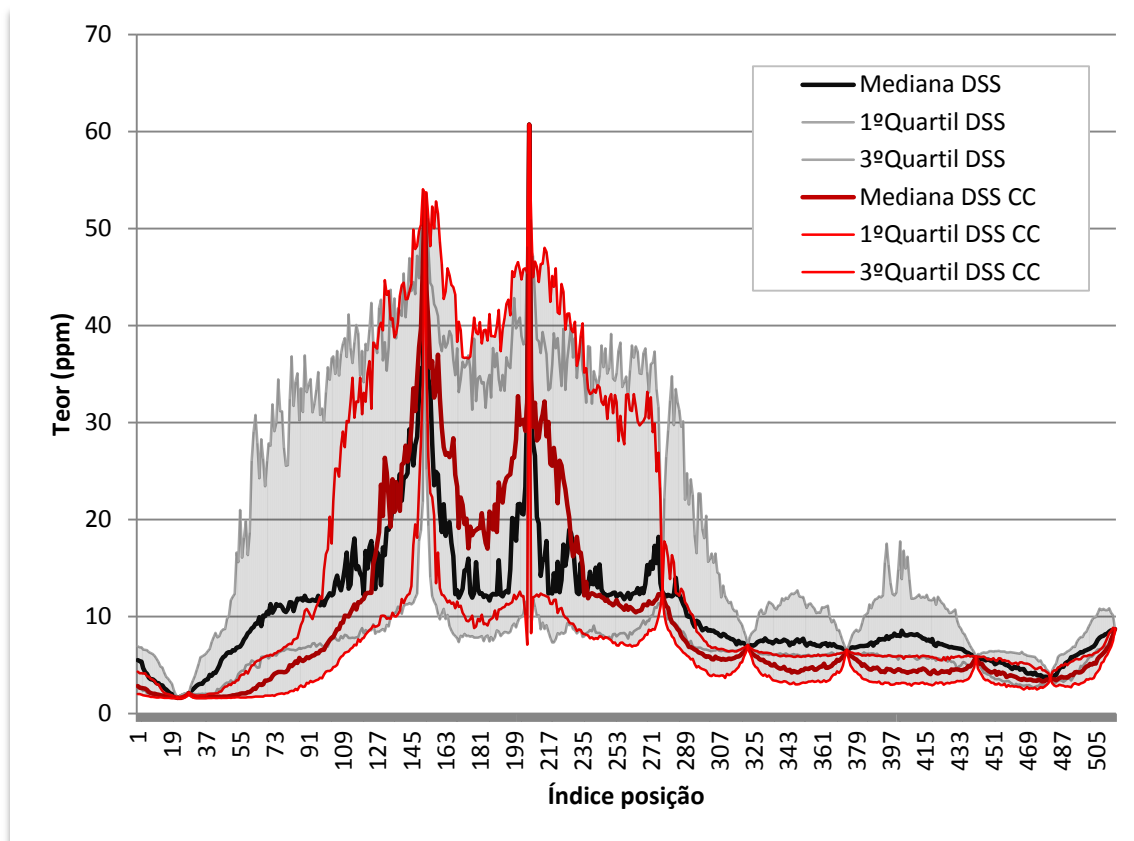


Figura 4.15 – Comparação da DSS com a DSS Cokrigagem Colocalizada na simulação de teores de Sn.

À semelhança das simulações de Cobre e Chumbo, a comparação da DSSCC com a DSS na simulação dos teores em Estanho, representada na figura 4.15 pelas suas medianas, apresenta diferenças evidentes entre as duas variantes e uma tendência para distâncias entre o 1º e 3º quartil inferiores na co-simulação. Está patente a vantagem da utilização da informação dos teores de solos na simulação dos teores de Estanho nos sedimentos.

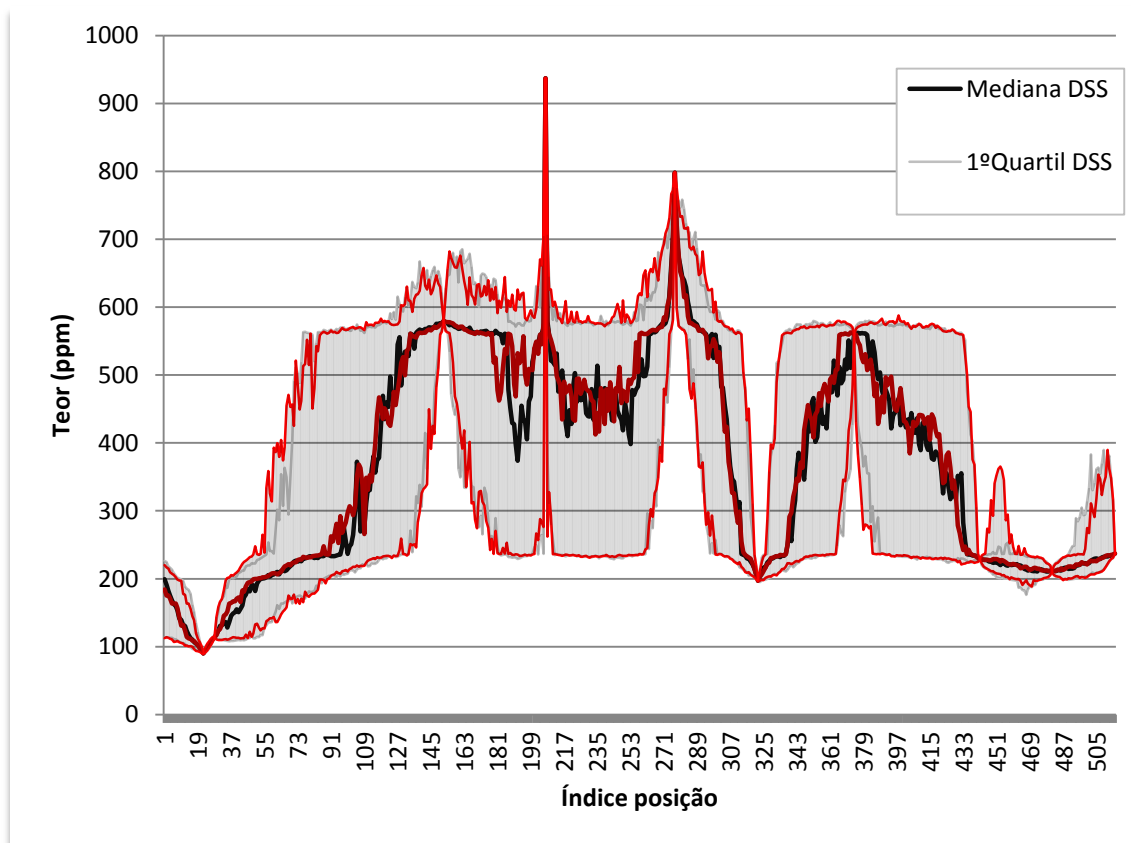


Figura 4.16 – Simulação dos teores de Zn nos sedimentos (DSS com krigagem com deriva externa).

Na figura 4.16 é difícil fazer a distinção entre as curvas das variantes DSSDE e DSS, apresentam-se ambas com andamentos muito semelhantes e amplitudes entre o 1º e 3º quartil idênticas. Não se verifica qualquer vantagem na utilização da informação secundária na simulação dos teores de Ferro nos sedimentos da linha de água.

4.6 Análise de Resultados

A distância entre o 1º e o 3º quartil (amplitude inter-quartil, medida no eixo dos teores) é uma medida de dispersão que dá uma noção da incerteza. É possível verificar que nos pontos amostrados, onde a mediana e os quartis são iguais, a incerteza é nula e é tanto maior quanto maior for a distância entre pontos, assim como quando os teores entre pontos são muito heterogêneos.

A diferença entre as curvas de teores obtidos por DSS e as variantes de co-simulação demonstra a contribuição que a informação dos teores em solos introduz no processo de simulação. Esta contribuição é tanto mais visível quanto maior é o coeficiente de correlação entre os teores de solos e sedimentos, como se pode observar no Cobre (coef. correlação=0,72), Chumbo (coef. correlação =0,88) e no Estanho (coef. correlação =0,82).

5. DISCUSSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objectivo modelar, por simulação geoestatística, os teores em metais pesados (Arsénio, Cobre, Ferro, Chumbo, Estanho e Zinco) nos sedimentos do leito de uma linha de água, testando a interdependência e contributo dos teores dos mesmos elementos em solos situados na sua bacia de drenagem. Este estudo pode ser visto como uma contribuição que visa perceber a dinâmica da mobilidade superficial de elementos nos solos e sistemas hidrológicos, assim como auxiliar na modelação de teores em linhas de água em particular na preparação para avaliação da contaminação e perigosidade.

Para tal implementou-se uma metodologia inovadora constituída por duas etapas principais. Na primeira faz-se a modelação dos teores nos solos e avalia-se a sua contribuição para os teores dos sedimentos na linha de água. Na segunda etapa faz-se a modelação dos teores nos sedimentos utilizando como informação secundária a contribuição dos teores nos solos. Neste caso de estudo em particular, avaliou-se ainda através de um teste de validação cruzada qual seria a melhor variante de krigagem (deriva externa, médias locais, cokrigagem colocalizada) para a estimação das leis de distribuição locais a utilizar no algoritmo de Co-simulação Sequencial Directa com a informação secundária dos solos.

A área alvo deste estudo foi a vila de Aljustrel e envolve o complexo mineiro que ali explora sulfuretos polimetálicos, com processos de mineração modernos, desde meados do séc.XIX (Owen e Chilcott, 2007). Concretamente a modelação dos teores nos sedimentos foi feita na Ribeira da Água Forte que atravessa a área mineira alguns quilómetros após o seu início.

Na primeira fase, após uma breve análise dos estatísticos base, foi feita a modelação dos teores em Arsénio, Cobre, Ferro, Chumbo, Estanho e Zinco nos solos em toda a área a montante da linha de água da Ribeira da Água Forte. Para tal recorreram-se a ferramentas geoestatísticas tais como a variografia e a simulação sequencial. Dado que a área alvo de modelação dos solos vai para muito para além da área amostrada, e porque era necessário fazer a simulação de teores nos solos para toda a área que se contém a bacia hidrográfica desta ribeira, na simulação dos solos consideraram-se duas regiões, uma amostrada e onde se encontram as amostras e a mina e outra de fundo, envolvente e não amostrada. Para fazer a simulação de uma só vez nas duas zonas, consideraram-se na simulação sequencial directa dois modelos de histogramas locais, um com todas as amostras e outro com só as amostras do que se considerou como o fundo local, como sejam as amostras periféricas. Este efeito de condicionamento funcionou como esperado e mostra claramente as duas regiões simuladas de uma só vez.

Refira-se ainda que se considerou como informação secundária na contribuição para a modelação dos sedimentos na Ribeira a imagem média das simulações. A alternativa testada no início do trabalho era a estimação por krigagem mas observou-se a persistência de artefactos derivados na amostragem agrupada pelo que se preferiu considerar a imagem média de um conjunto de simulações.

Para implementar o modelo conceptual de transporte solo-sedimentos, nomeadamente a obtenção do valor da informação secundária em cada local da Ribeira, discretizou-se a linha de água em células de 30x30 m conforme foi feita a modelação dos solos e calculou-se para cada célula da linha de água a média dos teores do respectivo elemento químico em todas as células dos solos situadas na bacia (a montante).

Na modelação dos teores na Ribeira, e para ter em conta as distância meandrizadas e não em linha recta, foi decidido que a melhor abordagem seria a aproximação de toda a Ribeira para 1D, ou seja proceder nesta fase à linearização das células em que foi discretizada a ribeira para um traço. Também, é conveniente que a linearização seja feita a distâncias constantes entre células, ou seja, a linealização deve ser feita entre faces sucessivas das células

(distância entre centros de 30m) e não pela diagonal (distância entre centros de $\sqrt[2]{2 \cdot 30^2}$). Por esta razão, e porque os softwares incluem o pseudo fluxo na diagonal entre células adjacentes, toda a modelação e cálculos foi feita com aplicações desenvolvidas especificamente para este efeito em Visual Basic.

Este procedimento levou a que a linha de água agora convertida para 1D incluía 515 células espaçadas de 30m, perfazendo 15450. As 10 amostras de sedimentos disponíveis foram aproximadas para o centro da célula mais próxima. Também foi alocada a cada uma das 515 células o teor médio das células de solos que se encontram a montante de cada célula. A representação em perfil destes teores permite identificar claramente o início da influência da área mineira, com um aumento muito rápido dos teores a partir de valores baixos e com tendência constante (ver Figura 3.29).

A segunda etapa do trabalho iniciou-se com um teste de validação cruzada para por um lado testar se existe ou não vantagem de utilizar informação secundária (DSS ou CoDSS) e, por outro, avaliar qual a melhor variante de krigagem (cokrigagem colocizada, krigagem com médias locais e krigagem com deriva externa) a utilizar no algoritmo de CoDSS.

Dos testes de validação cruzada retiraram-se algumas conclusões e também levantaram-se novas questões.

Globalmente, os valores de dispersão e de erro quadrático médio são sempre muito elevados, e por isso indicam pouca robustez dos resultados, o que se pode explicar pelas poucas amostras, possíveis erros no seu posicionamento e critérios diferentes de amostragem dos sedimentos. Outros aspectos são ainda a complexidade da mobilidade dos metais pesados nos solos e a maior ou menor reactividade dos mesmos. Mesmo assim é possível concluir que para valores altos de coeficiente de correlação entre sedimentos e solos (casos do Pb e Sn), a variante da cokrigagem colocizada da DSS revela erros quadráticos médios mais reduzidos e dispersão menor, demonstrando a vantagem do método de co-simulação em relação à simulação simples. Ao passo que para coeficientes de correlação baixos (casos do Fe e As) não se verificou ser vantajoso simular os teores dos sedimentos da linha de água com recurso à utilização da informação secundária dos solos.

Observando as simulações dos seis elementos, verifica-se o aumento drástico dos teores quando a linha de água atravessa a zona mineira e um posterior decréscimo suavizado para jusante, até à Ribeira do Roxo. Embora ao observar estes teores se possa inferir a potencial perigosidade que estes elementos representam, com excepção provável do Sn que ao contrário de Neves-Corvo não se encontraram, ainda, depósitos em Aljustrel, é neste ponto que esta dissertação fica a dever um aprofundamento do trabalho, no qual deveria ser feita a classificação da perigosidade ou caracterização da contaminação. Para tal seria necessário estabelecer valores de fronteira, baseados em valores de referência para diferentes tipos de uso do solo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, J.A. (1999) – Use of Geostatistical Models to Improve Reservoir Description and Flow Simulation in Heterogeneous Oil Fields. Tese de Doutorado. IST-UTL, 163p
- Almeida, J.A. (2010) – Stochastic simulation methods for characterization of lithoclasses in carbonate reservoirs. *Earth Science Reviews*, (101), 3-4, 250-270.
- Andrade, R., Schermerhorn, L. J. G., (1971). Aljustrel e Gavião. Principais jazigos minerais do sul de Portugal, I Cong. Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica. Livro-Guia nº 4. pp 32-59.
- Baptista, M. J. de A. F., (2003) Comportamento de Elementos Químicos no Sistema Rocha-solo-sedimento-planta na Área Mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Geociências. p. 393.
- Barriga, F. S., Carvalho, D., Ribeiro, A., (1997). Introduction to the Iberian Pyrite Belt. *Society of Economic Geologists* vol, pp. 1–20.
- Boogard, M. V., (1963). Conodonts of upper Devonian and lower Carboniferous age from Southern Portugal. *Geol. Mijnb, DEN*, pp. 248-259.
- Brito, M. G., (2005). Metodologia para avaliação e remediação da contaminação por metais pesados em áreas industriais degradadas. Dissertação para a obtenção do grau de doutor. FCT-UNL, 336p.
- Candeias, C., Ferreira da Silva, E., Salgueiro, A. R., Pereira, H. G., Reis, A. P., Patinha, C., Matos, J. X., Ávila, P. H., (2010). Assessment of soil contamination by potentially toxic elements in the aljustrel mining area in order to implement soil reclamation strategies. *Land Degradation & Development* vol 22, pp. 565–585.
- Carvalho, C.M.N., Barriga, F.J.A.S., (2000). Preliminary report of the detailed mineralogical study at the alteration zones surrounding the Feitais VMS orebody (Aljustrel, Portugal, IPB), Volcanic Environments and Massive Sulphide Deposits, Center for Ore Deposits and Research (CODES) and Society of Economic Conference and Meeting.
- Carvalho, D., Goinhas, J., Oliveira, V., Ribeiro, A., (1971). Observações sobre a Geologia do Sul de Portugal e consequencias metalogenéticas: Estudos, Notas e Trabalhos, in: Mineiro, S.F. (Ed.), pp. 153-199.
- Colaço, F. P., (2007). MINAS DE ALJUSTREL – Resenha histórica, http://www.jf-aljustrel.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=50:minas&catid=30:historia&Itemid=54, acedido a 2012, Janeiro.
- EDM, (2009). Recuperação Hidrológico-Ambiental das Áreas Mineiras Abandonadas do Alentejo - Fases 1 e 2, <http://www.edm.pt/html/enquadramento.htm>, acedido a Janeiro, 2012.
- Ferreira, A. M. P. J., (2000) Dados geoquímicos de base de sedimentos fluviais de amostragem de baixa densidade de Portugal Continental: Estudo de factores de variação regional, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do Grau de Doutor em Geociências. p. 226.

Gaspar, O., (1996). Microscopia e petrologia de minérios, aplicada à génese, exploração e mineralurgia dos sulfuretos maciços dos jazigos de Aljustrel e Neves Corvo. Estudos, Notas e Trabalhos, in: Mineiro, I.G.e. (Ed.), pp. 3-195.

Goovaerts, P., (1997). Geostatistics for Natural Resources Evaluation, *Oxford University Press*. p. 483.

Goovaerts, P., (2000). Geostatistical approaches for incorporating elevation into the spatial interpolation of rainfall. *Journal of Hydrology* vol. pp. 113-129.

Jenson, S.K., Domingue, J. O., (1988). Extracting Topographic Structure from Digital Elevation Data for Geographic Information System Analysis. *PHOTOGRAMMETRIC ENGINEERING & REMOTE SENSING* vol 54, pp. 1593-1600.

Journel, A.G. & Alabert, F.G., (1989). Non Gaussian data expansion in the earth sciences. *Terra Nova* 1, 123-134.

Luís, A. T. L. F., (2007) Efeito da drenagem ácida nos cursos de água da envolvente à zona mineira de Aljustrel Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Mestrado em Geoquímica. p. 214.

Município Aljustrel, Aljustrel 2000 Anos de Mineração, *Município de Aljustrel*, <http://www.mun-aljustrel.pt/menu/114/historia-da-mineracao.aspx>, acedido a Janeiro, 2012.

Nunes, R., Almeida, J. A., (2010). Parallelization of sequential Gaussian, indicator and direct simulation algorithms. *Computers & Geosciences* vol 36, pp. 1042-1052.

Oliveira, J. T., (1983). The marine Carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentological approach. In the Carboniferous of Portugal, in: Portugal, S.G. (Ed.), pp. 3-37.

Owen, M. L., Chilcott, D. L., (2007). Technical Report on the Aljustrel Mine, Southern Portugal. Wardell Armstrong International Limited, p. 159.

Relvas, J. S., Massano, C., Barriga, F., (1990). Ore zone hydrothermal alteration around the Gavião orebodies: implications for exploration in the Iberian Pyrite Belt., *Actas da VIII Semana de Geoquímica*, Lisboa.

Ribeiro, A., Antunes, M., Ferreira, M., Rocha, R., Soares, A., Zbyszewsky, G., Almeida, F., Carvalho, D., Monteiro, (1979). Introduction à la géologie général du Portugal., in: Portugal, S.G. (Ed.).

Roxo, S., (2011) Integração de informação secundária na modelação geoestatística da qualidade de solos em locais potencialmente contaminados. Aplicação à área subjacente de uma antiga refinaria., Tese de Mestrado. *FCT-UNL*, p. 64.

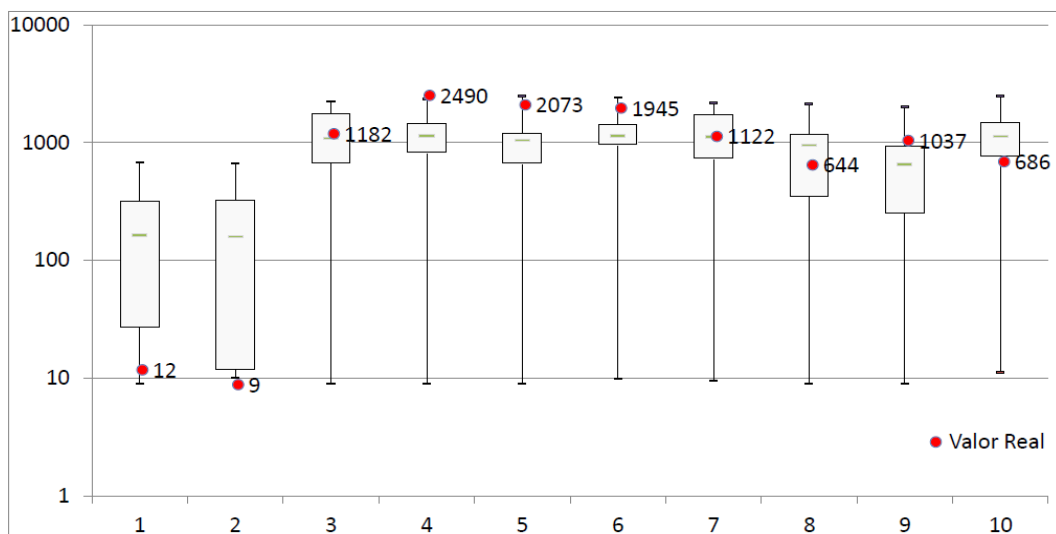
Schmerhorn, L. J. G., (1971). An Outline Stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt, in: Minero, B.G.y. (Ed.), pp. 239-268.

Schmerhorn, L. J. G., Stanson, W., (1969). Folded Thrust at Aljustrel. *Geol. Mag* vol 106, pp. 130-141.

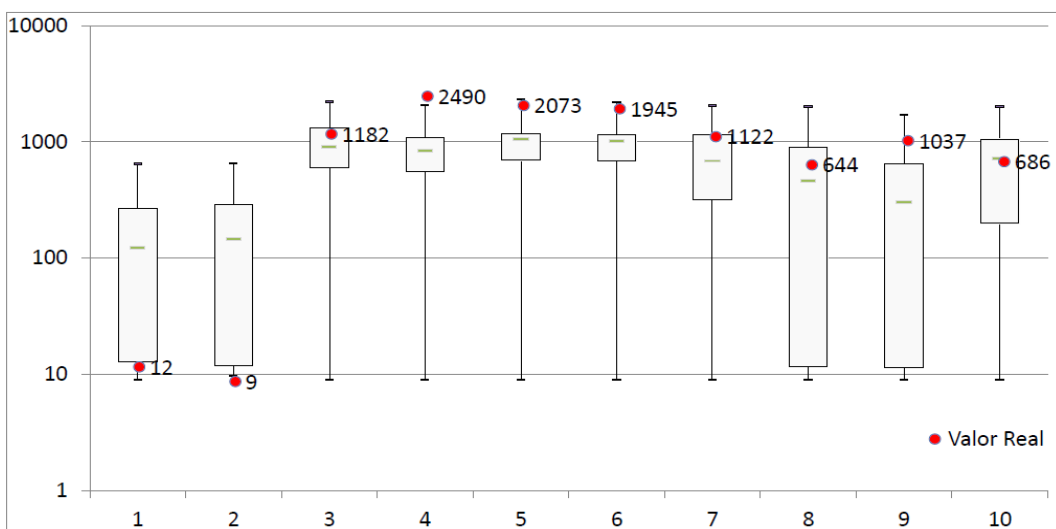
Soares, A., (2006). Geoestatística para as Ciências da Terra e do Ambiente, *IST Press*. p. 214.

Apêndice I.

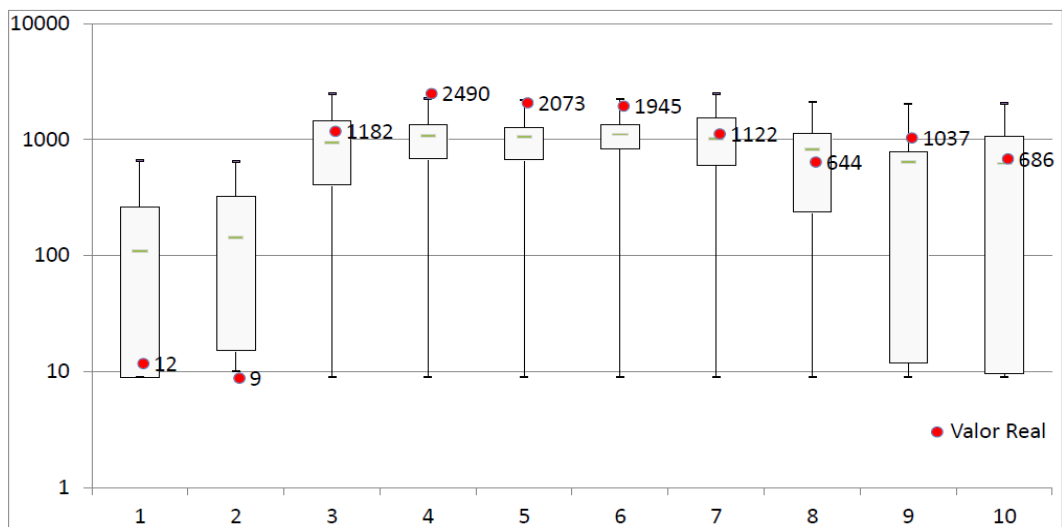
(Capítulo 4)



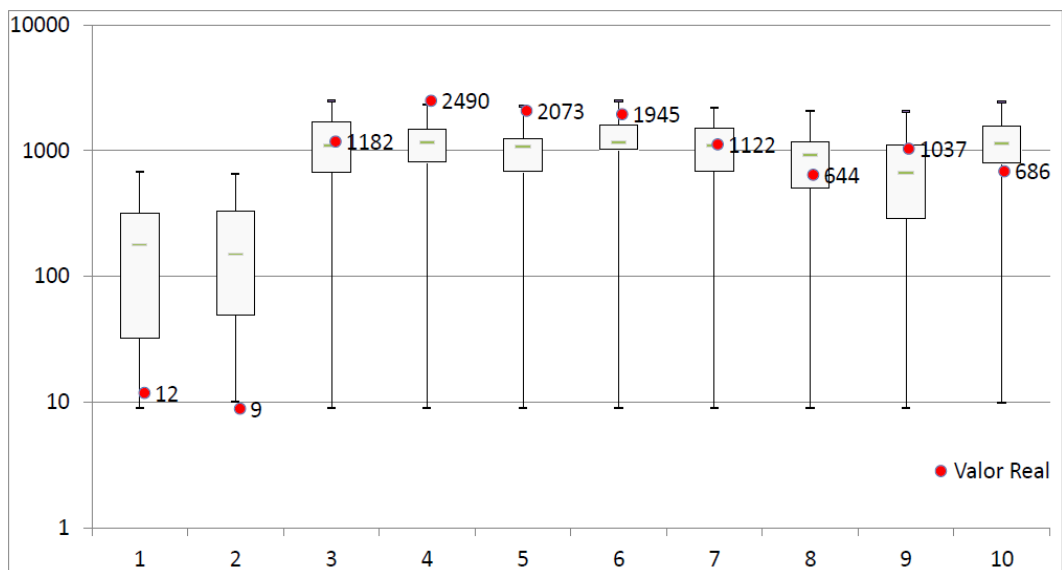
Apêndice I.I - Boxplot Teste de Validação Cruzada, SSD Simples para o As.



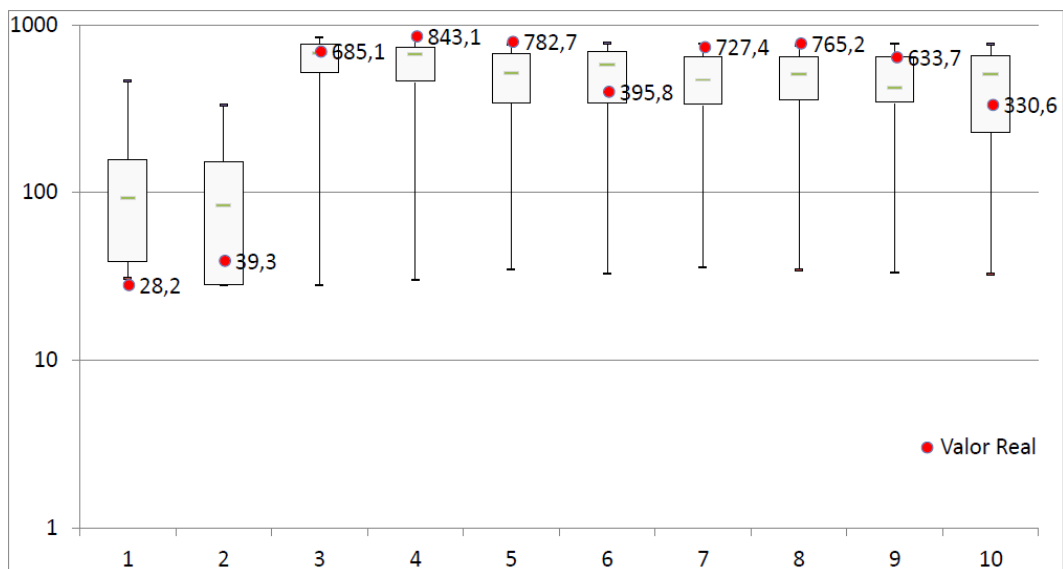
Apêndice I.II - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Cokrigagem Colocalizada para o As.



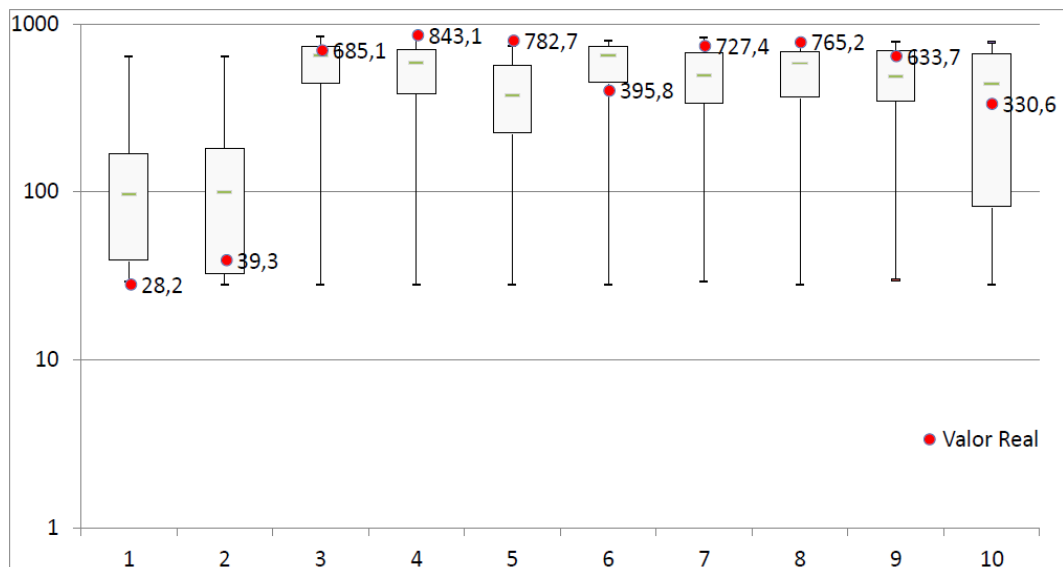
Apêndice I.III - Boxplot Teste de Validação Cruzada,Co-SSD Médias Locais para o As.



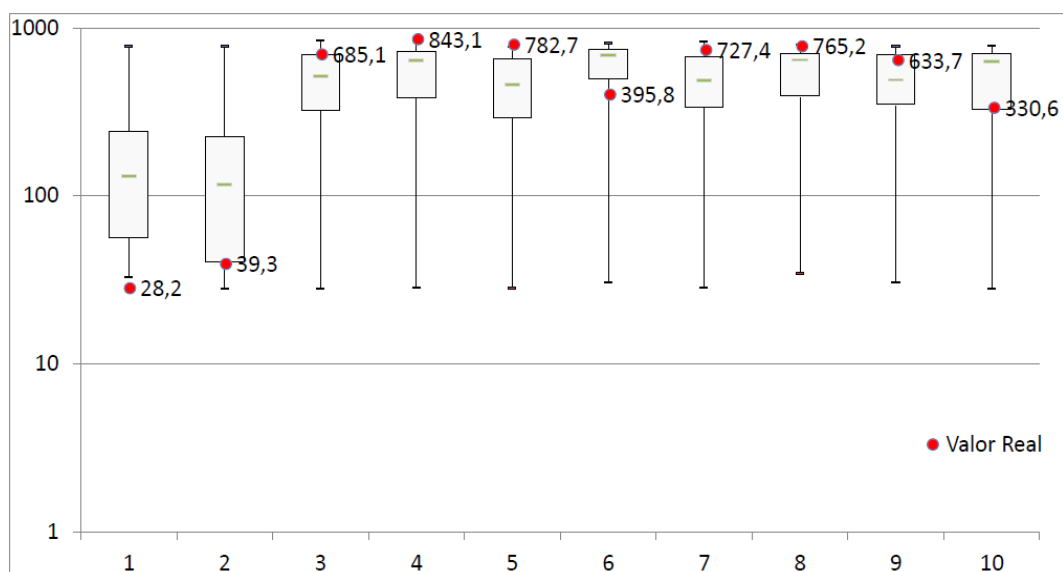
Apêndice I.IV - Boxplot Teste de Validação Cruzada,Co-SSD Deriva Externa para o As.



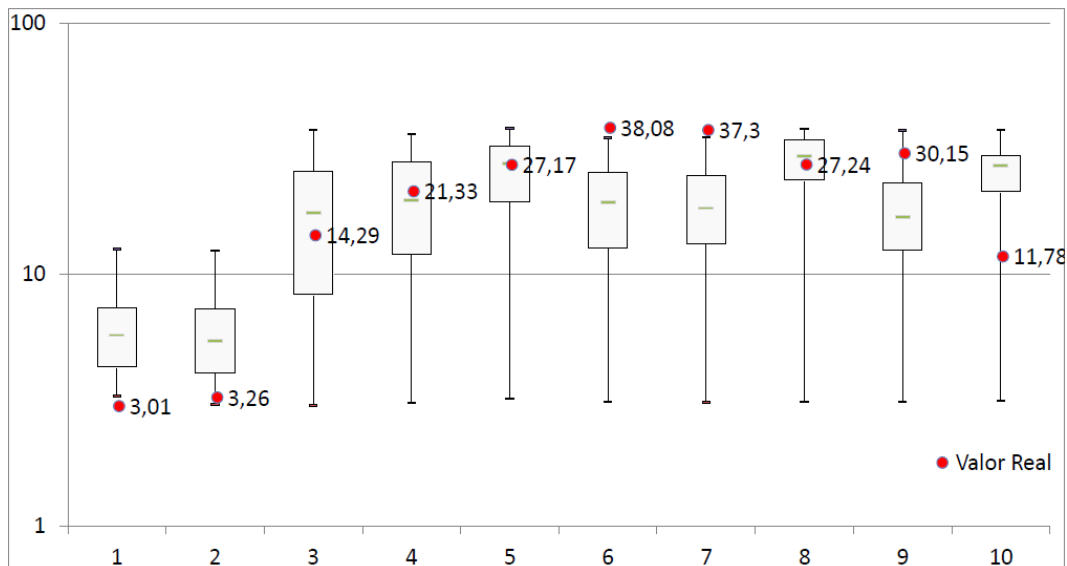
Apêndice I.V - Boxplot Teste de Validação Cruzada,Co-SSD Cokrigagem Colocalizada para o Cu.



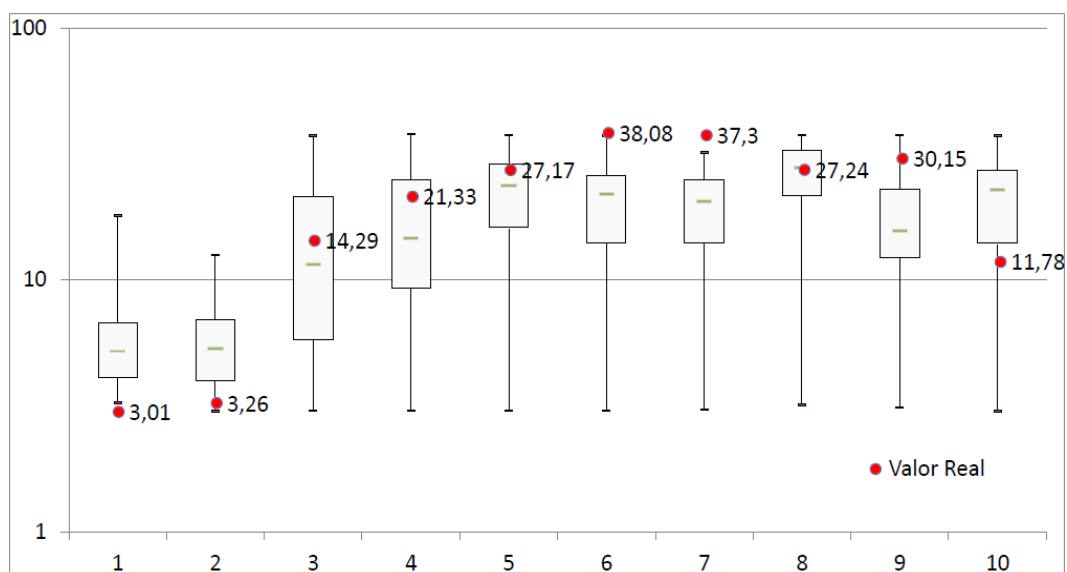
Apêndice I.VI - Boxplot Teste de Validação Cruzada,Co-SSD Médias Locais para o Cu.



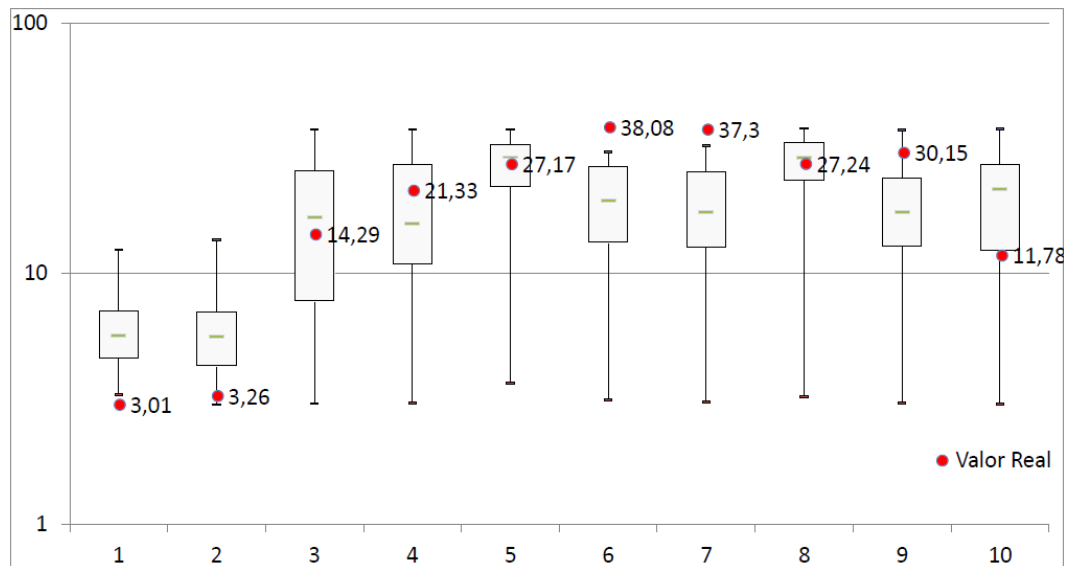
Apêndice I.VII - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Deriva Externa para o Cu.



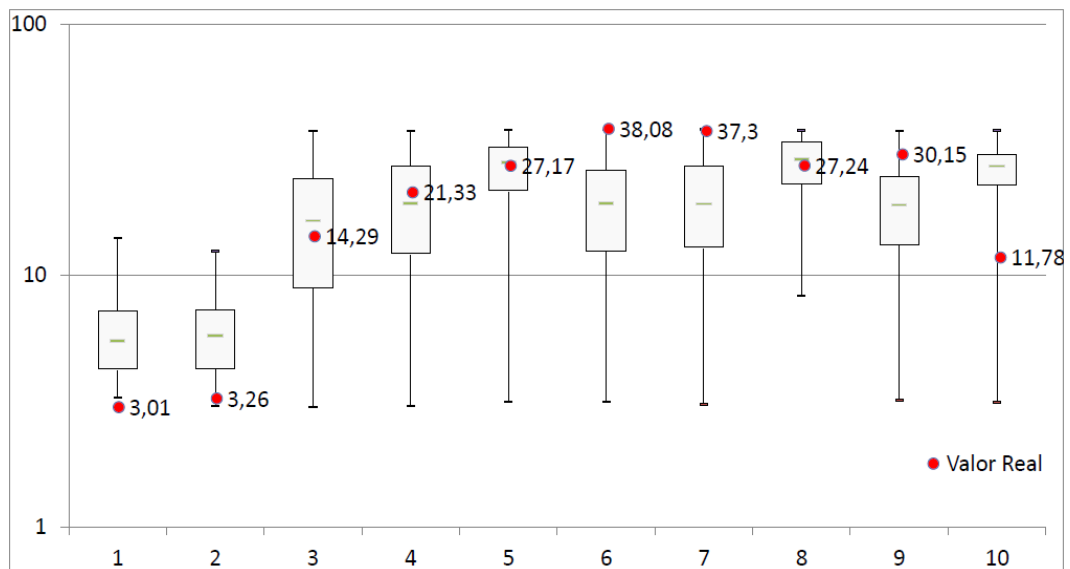
Apêndice I.VIII - Boxplot Teste de Validação Cruzada, SSD Simples para o Fe.



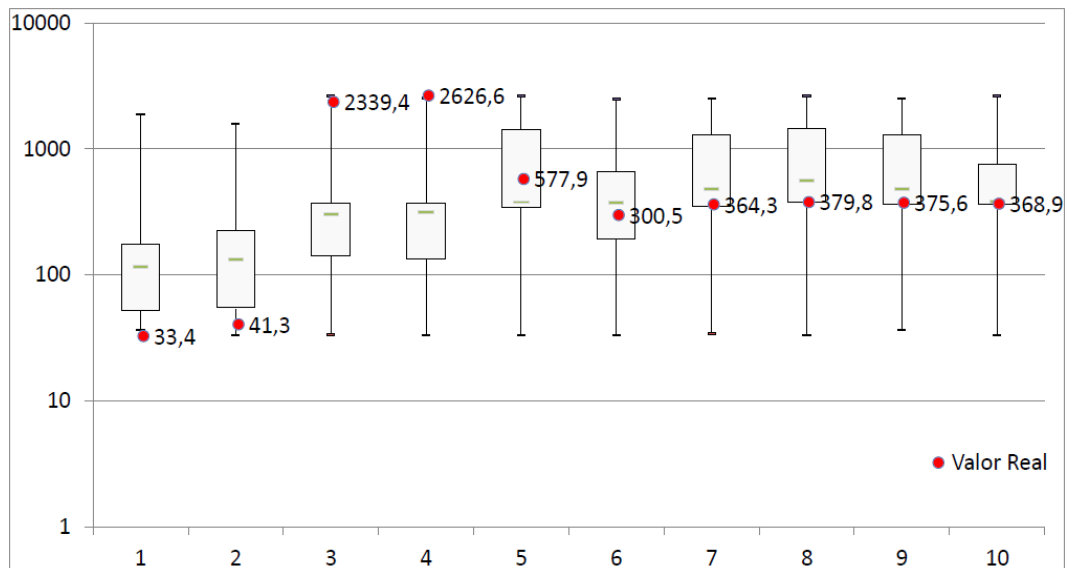
Apêndice I.IX - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Cokrigagem Colocalizada para o Fe



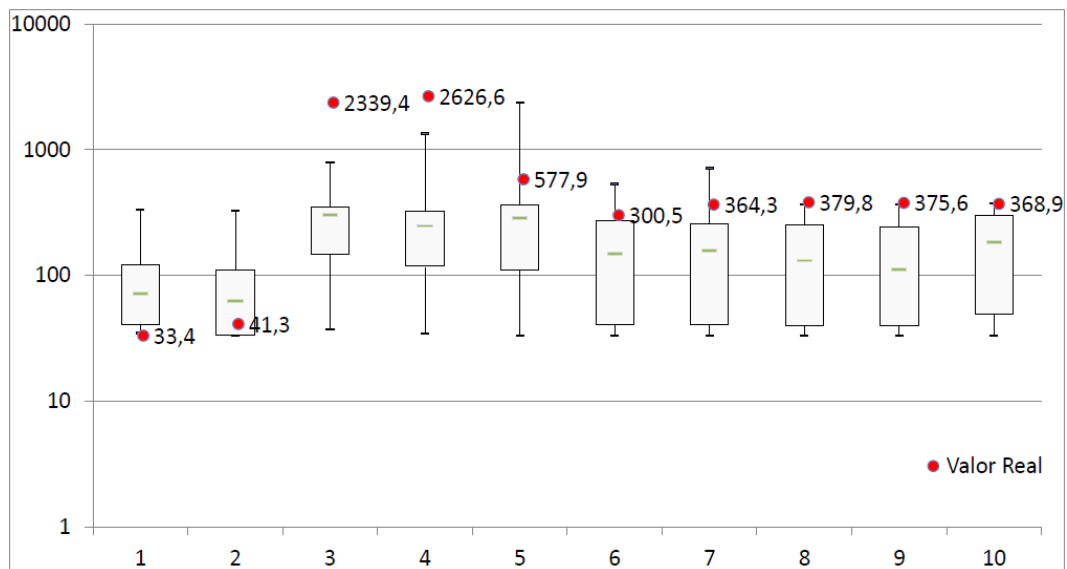
Apêndice I.X - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Médias Locais para o Fe.



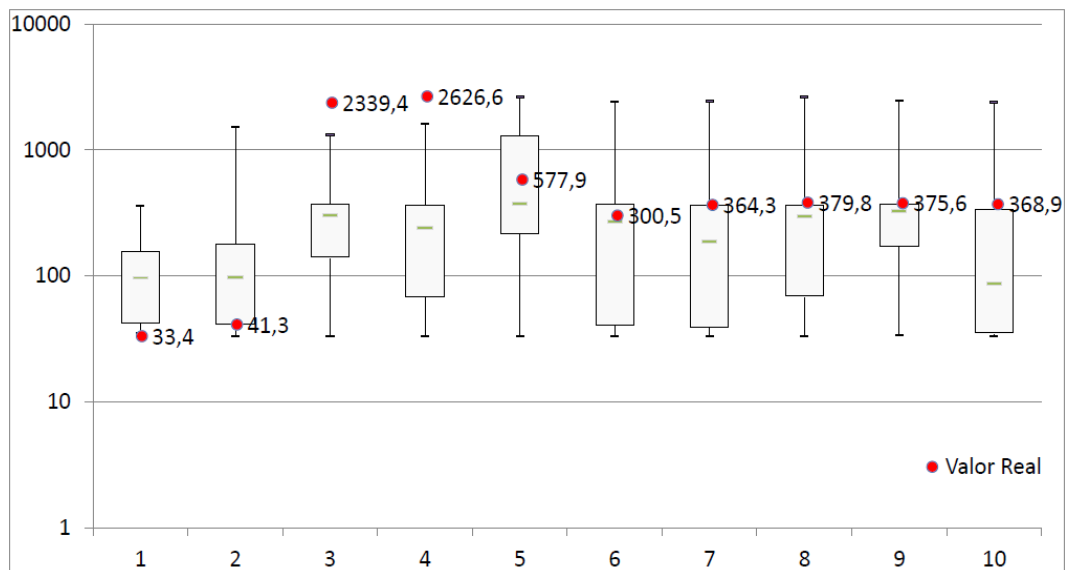
Apêndice I.XI - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Deriva Externa para o Fe.



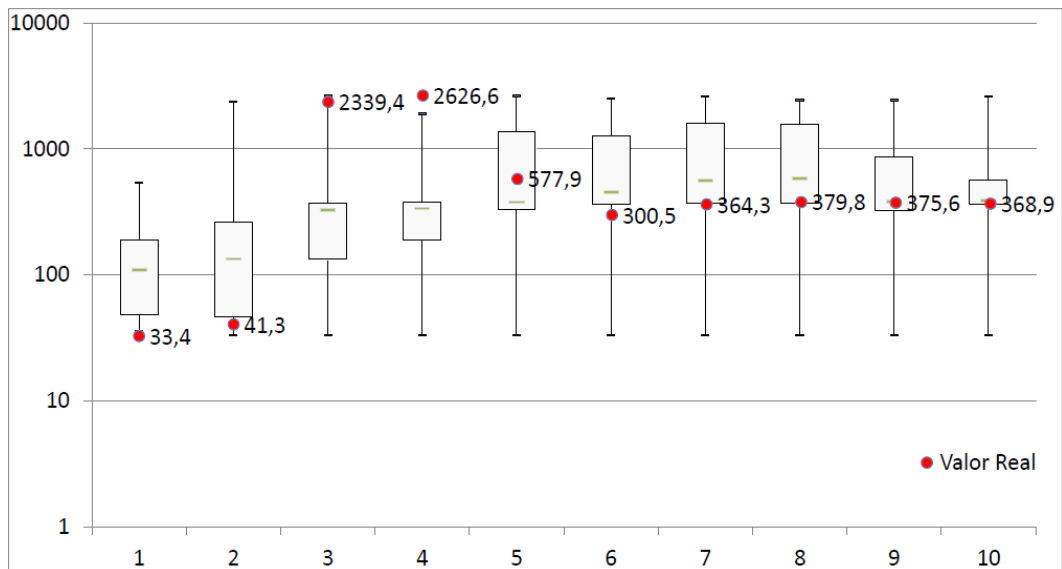
Apêndice I.XII - Boxplot Teste de Validação Cruzada, SSD Simples para o Pb.



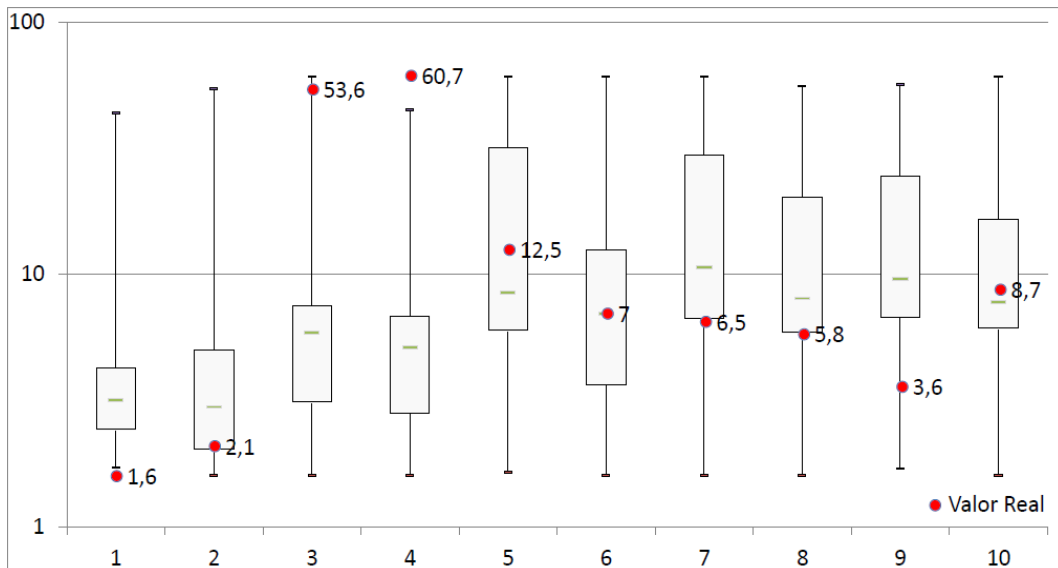
Apêndice I.XIII - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Cokrigagem Colocalizada pra o Pb.



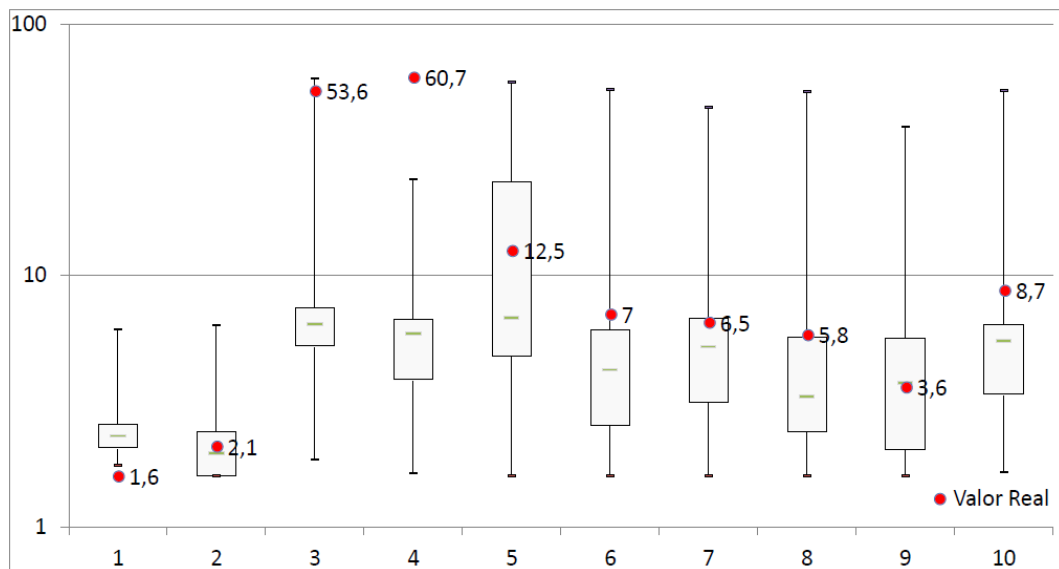
Apêndice I.XIV - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Médias Locais pra o Pb.



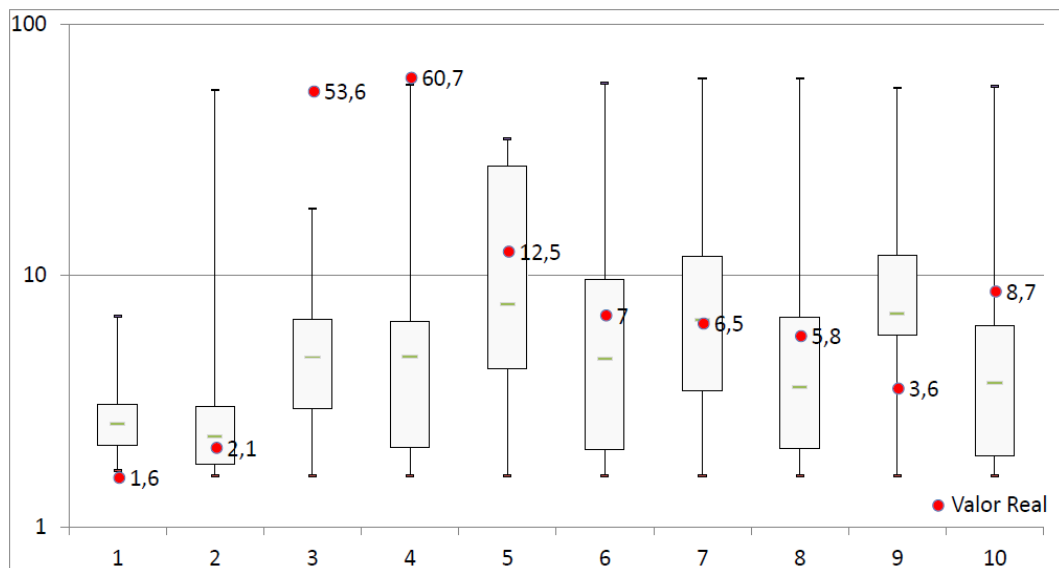
Apêndice I.XV - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Deriva Externa pra o Pb



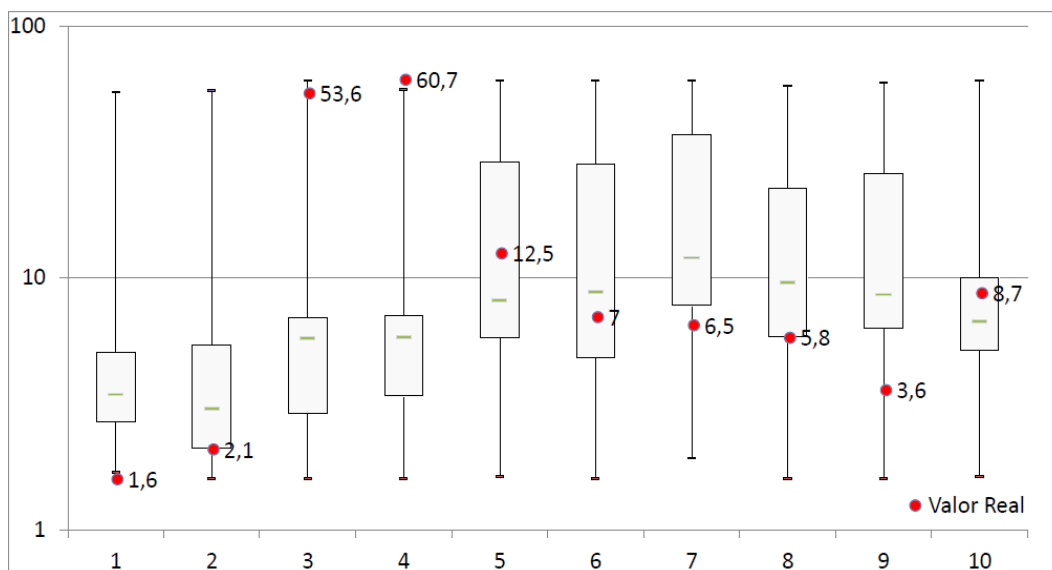
Apêndice I.XVI - Boxplot Teste de Validação Cruzada, SSD Simples para o Sn.



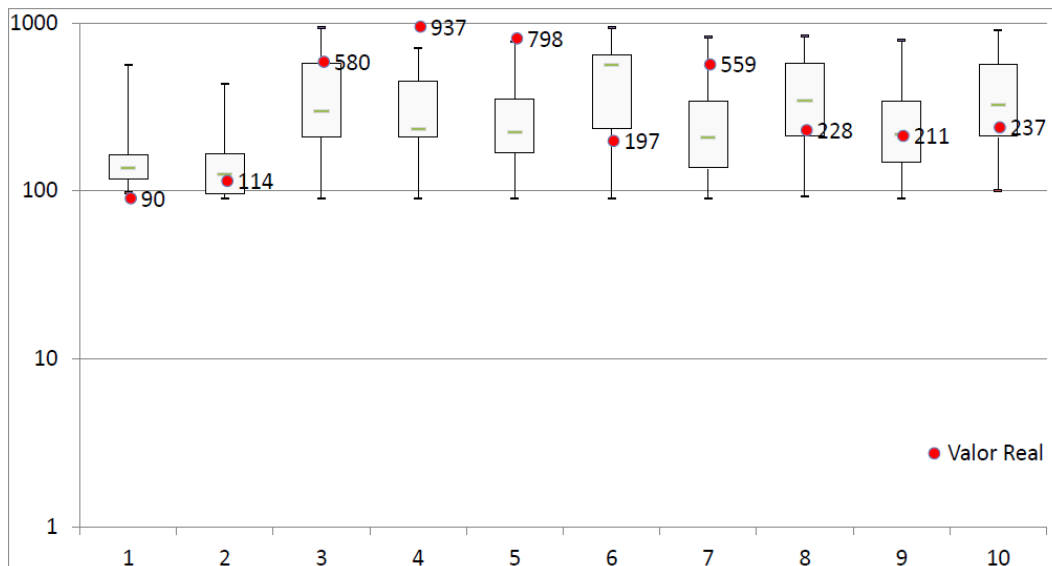
Apêndice I.XVII - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Cokrigagem Colocalizada pra o Sn.



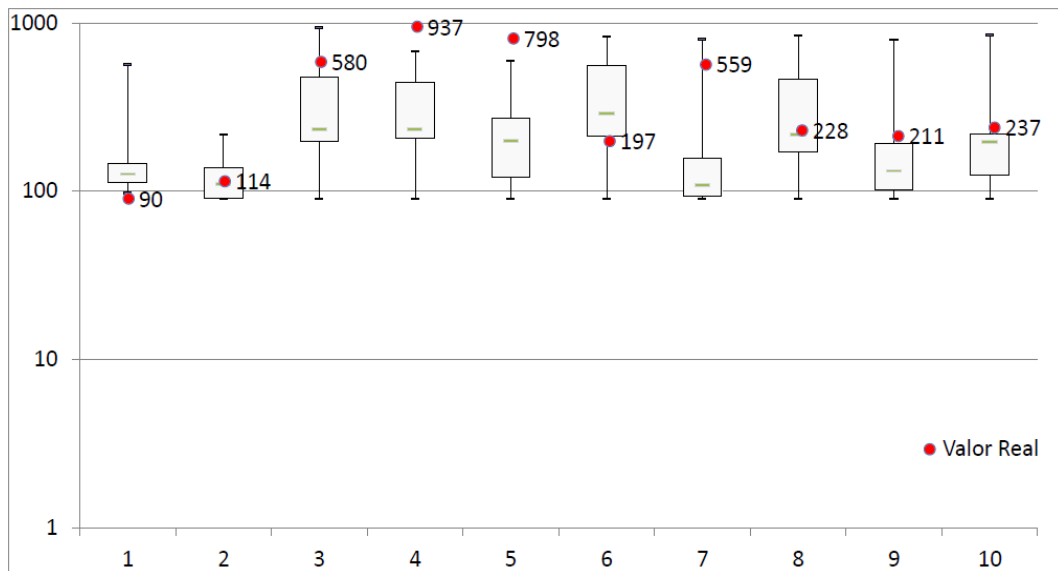
Apêndice I.XVIII - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Médias Locais pra o Sn.



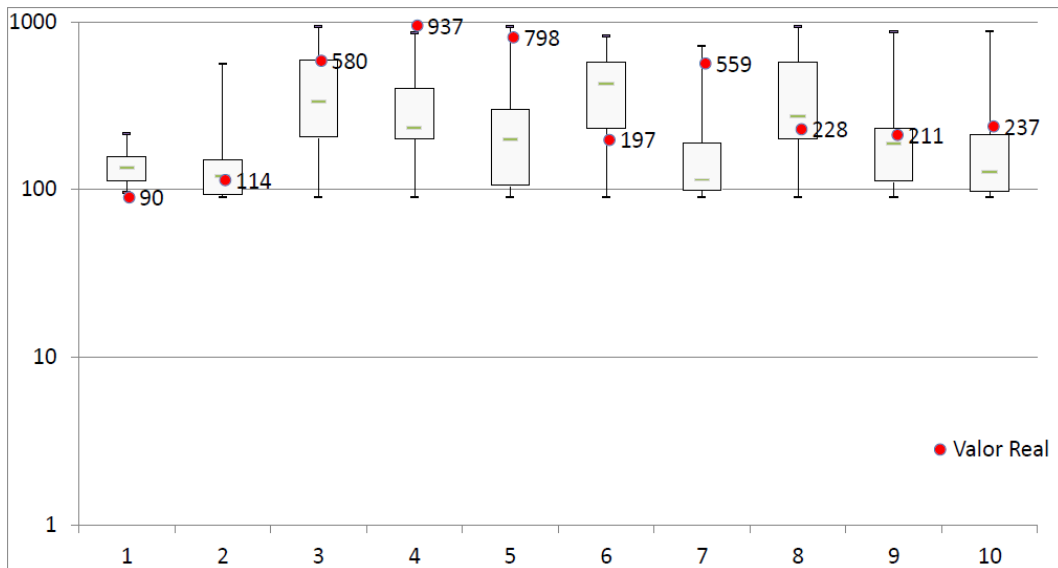
Apêndice I.XIX - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Deriva Externa pra o Sn.



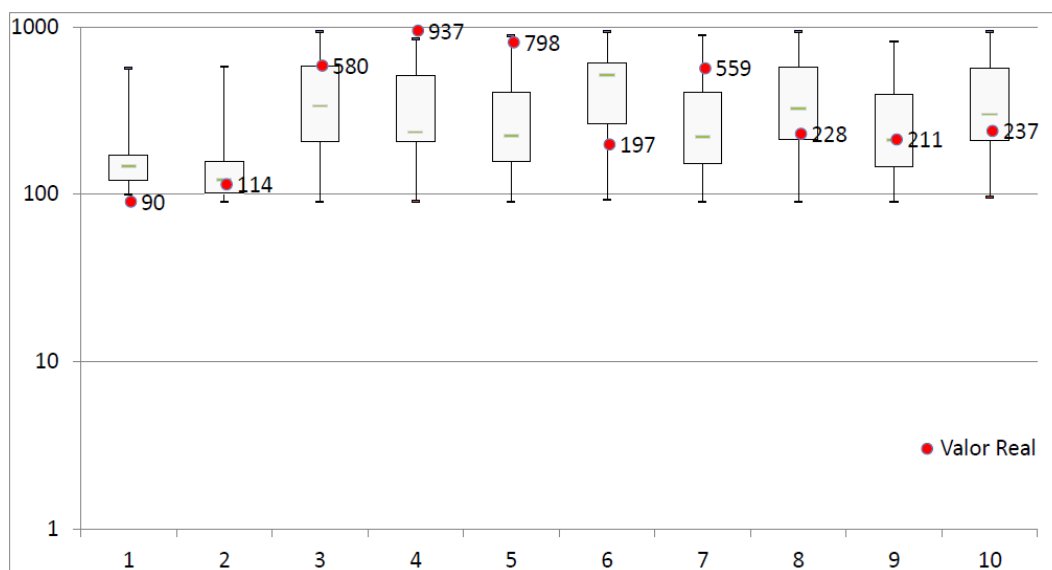
Apêndice I.XX - Boxplot Teste de Validação Cruzada, SSD Simples para o Zn.



Apêndice I.XXI - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Cokrigagem Colocalizada pra o Zn



Apêndice I.XXII - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Médias Locais pra o Zn.



Apêndice I.XXIII - Boxplot Teste de Validação Cruzada, Co-SSD Deriva Externa pra o Zn.